

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y COMPORTAMIENTO A LA
OXIDACIÓN DEL Ni_3Al PROCESADO POR VÍA PULVIMETALÚRGICA:
INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DE LA
IMPLANTACIÓN IÓNICA

PABLO PEREZ ZUBIAUR
1996

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, Dra. Paloma Adeva Ramos, la confianza que ha depositado en mí, el haberme enseñado muchos aspectos del campo de los materiales, el gran apoyo mostrado en todo momento, y especialmente, su calidad como persona. Ha sido un orgullo para mí trabajar bajo su dirección.

Al Dr. José Luis González le debo el haberme ayudado a entender algo mejor el complicado campo de la oxidación y la supervisión científica del capítulo de oxidación. Quisiera también agradecerle su disponibilidad en todo momento.

Al Profesor Angel Pardo Gutiérrez del Cid de la Universidad Complutense los consejos para la consecución de un buen trabajo.

Al Dr. Marcelino Torralba el haberme permitido integrarme dentro del Departamento de Metalurgia Física del CENIM. También le agradezco la revisión que ha hecho de la presente Memoria.

Al Dr. Óscar Ruano la revisión de los capítulos de Síntesis y de Propiedades Mecánicas.

A mis buenos amigos, Mohamed, Pablo (gracias también por la ayuda con el microscopio), Fran, Alberto, José Manuel y Carlos por su colaboración, los muchos buenos momentos vividos y por estar a mi lado en los malos, por fortuna pocos.

A Dña. M^a Carmen Cristina todas las facilidades dadas con el equipo de difracción de rayos X.

Al laboratorio de fotografía, y en especial a Cecilio, por su amabilidad y diligencia en la reproducción de las fotografías.

A D. Celedonio Fernández Cuenca, la preparación de las probetas empleadas en los ensayos de oxidación.

Tampoco quisiera olvidar al Profesor Luis Galán de la Universidad Autónoma de Madrid los intentos con el XPS para analizar las muestras oxidadas.

Agradezco a todo el personal científico del Departamento los inestimables consejos que me hayan podido dar a lo largo de este tiempo.

Finalmente, deseo agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador dentro del programa MAT92-0455 financiado por la CICYT con el que se ha realizado esta tesis.

*A mis padres, hermana
y hermanos*

ÍNDICE

Presentación del trabajo	1
Capítulo 1. Síntesis, procesado y caracterización microestructural	7
1.1. Introducción.....	7
1.1.1. Solidificación rápida. Atomización por gas.....	8
1.1.2. Compactación isostática en caliente (HIP).....	10
1.2. Parte experimental.....	12
1.2.1. Síntesis del material mediante atomización por argón.....	12
1.2.2. Consolidación de polvos. Compactación isostática en caliente.....	13
1.2.3. Caracterización del material.....	14
1.3. Resultados.....	16
1.3.1. Distribución de tamaños de partícula y morfología.....	16
1.3.2. Microestructura del polvo atomizado.....	19
1.3.3. Microestructura del material consolidado.....	23
1.4. Discusión.....	25
1.4.1. Microestructura del polvo atomizado.....	25
1.4.2. Material consolidado.....	29
Capítulo 2. Comportamiento mecánico	33
2.1. Introducción.....	33
2.1.1. Fragilidad a temperatura ambiente.....	35
2.1.1.1. Influencia del carácter de la frontera de grano.....	39
2.1.1.2. Efecto del boro.....	41
2.1.1.3. Influencia de otros elementos aleantes.....	43

2.1.2. Fragilidad a temperaturas intermedias.....	44
2.1.3. Implantación iónica.....	46
2.2. Parte experimental.....	52
2.3. Resultados.....	56
2.3.1. Influencia del tamaño de partícula del material consolidado.....	56
2.3.2. Influencia de la geometría de la probeta.....	63
2.3.3. Influencia de la velocidad de deformación en la fragilidad a temperaturas intermedias.....	67
2.3.4. Influencia de la implantación iónica.....	72
2.4. Discusión.....	78
2.4.1. Influencia del tamaño de partícula del material consolidado.....	78
2.4.2. Influencia de la geometría de la probeta.....	83
2.4.3. Influencia de la velocidad de deformación en la fragilidad a temperaturas intermedias.....	84
2.4.4. Influencia de la implantación iónica.....	88
Capítulo 3. Comportamiento frente a la oxidación.....	91
3.1. Introducción.....	91
3.2. Oxidación.....	92
3.2.1. Formación de porosidad en el óxido y en el sustrato metálico.....	97
3.2.2. Tensiones de crecimiento y deformación de las capas.....	98
3.2.3. Oxidación de aleaciones.....	100
3.2.3.1. Oxidación interna.....	101
3.2.4. Influencia del tamaño de grano.....	102
3.3. Antecedentes en la oxidación del Ni_3Al	103
3.3.1. Oxidación a temperaturas elevadas.....	103
3.3.2. Oxidación a temperaturas intermedias.....	107
3.3.3. Influencia del tamaño de grano.....	108
3.3.4. Procedimientos para mejorar la resistencia a la oxidación.....	109
3.4. Parte experimental.....	110

3.5. Resultados	111
3.5.1. Material sin implantar	111
3.5.1.1. Cinéticas de oxidación	111
3.5.1.2. Análisis de las capas de óxidos	125
3.5.2. Material implantado	144
3.5.2.1. Cinéticas de oxidación	144
3.5.2.2. Análisis de las capas de óxidos	147
3.6. Discusión	150
3.6.1. Material sin implantar	150
3.6.1.1. Intervalo de temperaturas bajas	153
3.6.1.2. Intervalo de temperaturas elevadas	158
3.6.1.3. Influencia del tamaño de partícula	166
3.6.2. Material implantado	168
Conclusiones	171
Bibliografía	177

PRESENTACIÓN DEL TRABAJO

La creciente necesidad de disponer de materiales metálicos para altas temperaturas ha favorecido el aumento del número de investigaciones encaminadas a obtener y caracterizar nuevos materiales. En esta línea se encuentra la búsqueda de materiales alternativos a las superaleaciones, que se puede realizar persiguiendo objetivos diferentes. Uno consiste en diseñar materiales con una elevada temperatura de fusión, para que puedan trabajar en intervalos de temperatura superiores a los de las superaleaciones. El otro consiste en diseñar materiales que presenten una mejor relación resistencia-masa y/o una mayor resistencia a la corrosión que las superaleaciones, aunque sin un aumento significativo de la temperatura máxima de trabajo. Con este último fin se investigan y desarrollan los intermetálicos basados en aluminuros, especialmente los de titanio y níquel [1-2].

Dentro de los intermetálicos del sistema níquel-aluminio, es especialmente el Ni_3Al al que se le ha dedicado un mayor esfuerzo investigador. Ello se debe a que conjuga unas buenas propiedades mecánicas con una buena resistencia a la oxidación, lo que le hace apto para una amplia gama de aplicaciones a elevadas temperaturas, tales como turbinas de gas y de vapor y otras piezas de motores, así como para componentes que tengan que trabajar en ambientes corrosivos, como los que se puede encontrar en diversos procesos de la industria química, en yacimientos de gas y petróleo. También pueden encontrar aplicación en la

fabricación de pistones de automóviles, válvulas, troqueles, cojinetes, tuberías, etc. [3-5].

El compuesto intermetálico Ni_3Al presenta una estructura cristalina ordenada tipo L1_2 . En dicha red, los átomos están dispuestos en una red cúbica centrada en las caras, ocupando los átomos de níquel las posiciones del centro de las caras y los átomos de aluminio los vértices, de manera que cada átomo de aluminio tiene como vecinos más próximos sólo átomos de níquel. Este tipo de estructura es la que proporciona al intermetálico el denominado comportamiento anómalo del límite elástico con la temperatura, que junto con otras propiedades lo hacen atractivo para aplicaciones a alta temperatura.

Estas propiedades son las siguientes:

- Un límite elástico elevado que aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo para temperaturas próximas a 1073 K. Por encima de esta temperatura se produce una gran disminución de esta propiedad.
- Un alto coeficiente de endurecimiento, en especial desde temperatura ambiente hasta 473 K.
- Buena resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas, puesto que es capaz de formar capas protectoras de alúmina.
- Menor densidad que las superaleaciones base níquel.
- Un elevado punto de fusión (1658 K).
- Una estructura cristalina ordenada que se mantiene hasta la temperatura de fusión, lo que le confiere una buena estabilidad estructural como consecuencia de los bajos coeficientes de difusión.

Los dos principales inconvenientes del intermetálico que han impedido su mayor utilización son la gran fragilidad que muestra a temperatura ambiente el material en forma policristalina y la pérdida de ductilidad que experimenta al aumentar la temperatura. La mayor parte de los estudios realizados hasta el momento concluyen que ambos fenómenos de fragilización están relacionados con la absorción de agentes presentes en la atmósfera o en ambientes agresivos. La fragilidad a temperatura ambiente se ha solucionado en parte con la adición de pequeñas cantidades de boro. Con relación a la pérdida de ductilidad a temperaturas intermedias, algunos autores han observado que es menos acusada si se añaden cantidades de cromo en torno al 8 %.

El éxito en el desarrollo de materiales avanzados con posibles aplicaciones estructurales depende de una adecuada optimización de los distintos parámetros que intervienen en las fases de síntesis y procesado. Un mejor conocimiento de la relación existente entre microestructura y propiedades finales requiere un planteamiento riguroso de estas etapas en la investigación de materiales. Si adicionalmente estos materiales quieren utilizarse a elevadas temperaturas, donde el tipo de atmósfera puede suponer una restricción importante, el estudio debe considerar su influencia. Por ello, las líneas actuales de investigación del Ni_3Al tienen como objetivos: mejorar la ductilidad a temperatura ambiente, aumentar la resistencia a temperaturas elevadas, disminuir la fragilización en atmósferas oxidantes, y mejorar el trabajado en frío y en caliente.

La pérdida de ductilidad que experimenta el intermetálico Ni_3Al en el intervalo 873-1073 K (normalmente utilizado en los procesos termomecánicos) parece estar causada por un efecto dinámico en el que confluyen una elevada tensión localizada, elevadas temperaturas y presencia de oxígeno gaseoso. Como posibles soluciones se barajan el control de la forma y tamaño de grano, la formación de capas de óxidos protectoras, la eliminación de impurezas y el control de elementos traza en fronteras de grano, etc. La mayor parte de ellas pueden

lograrse mediante un procesado adecuado del material. Así, los buenos resultados obtenidos con el procesado de materiales mediante técnicas de solidificación rápida, y las limitaciones encontradas en la preparación de intermetálicos a escala industrial mediante fusión y colada, aconsejan la utilización de vías pulvimetalúrgicas para su preparación. Las características propias de la solidificación rápida, con microestructuras substancialmente distintas a las convencionales, especialmente la disminución de tamaño de grano, la extensión de la solubilidad sólida y la disminución del grado de orden, han conducido a mejoras importantes en el comportamiento mecánico del Ni_3Al . Otra posible solución al problema sería la implantación de iones en las capas atómicas próximas a la superficie. Esta técnica se está aplicando en materiales metálicos y proporciona una importante mejora de las propiedades superficiales a temperatura ambiente tales como desgaste, dureza y resistencia a la corrosión. A temperaturas elevadas, se ha comprobado que la implantación de iones tales como itrio y cerio mejora la resistencia a la oxidación de aleaciones formadoras de óxido de cromo. El papel que desempeñan los citados iones consiste en acelerar la formación de la capa protectora. De acuerdo con estos resultados, el planteamiento de utilizar la implantación iónica como un posible método para mejorar el comportamiento mecánico del intermetálico Ni_3Al en el intervalo de temperaturas intermedias, se ha hecho suponiendo que la presencia de los iones elegidos puedan favorecer la rápida formación de alguna capa que retrase el fenómeno de fragilización dinámica por oxígeno.

Con estos planteamientos, el objetivo de la investigación expuesta en la presente Memoria ha consistido en el estudio de las propiedades mecánicas y el comportamiento a la oxidación del intermetálico Ni_3Al con pequeñas adiciones de boro, y su posible mejora empleando técnicas pulvimetalúrgicas en su procesado (solidificación rápida por atomización y compactación isostática en caliente) y tratamientos superficiales (implantación iónica). Se ha investigado la influencia del

tamaño de partícula del polvo en las propiedades mecánicas del material consolidado, las posibles causas que provocan su pérdida de ductilidad y los mecanismos por los que transcurre la oxidación y su dependencia con el tamaño de partícula y el tipo de ión implantado. Es de destacar que el material estudiado ha sido completamente sintetizado y procesado en el CENIM.

La Memoria se ha dividido en tres Capítulos, cada uno de los cuales incluye Introducción, Parte Experimental, Resultados, y Discusión.

En el primer Capítulo se describe de manera detallada el proceso seguido para la síntesis del material. También, se realiza la caracterización microestructural tanto de los polvos como del material consolidado. En el segundo Capítulo se estudian las propiedades mecánicas del material consolidado con diferentes tamaños de partícula en un amplio intervalo de temperaturas y la dependencia de dichas propiedades con el tamaño de partícula del polvo inicial. Asimismo, se caracteriza mecánicamente el material implantado con cromo, cerio y aluminio. El comportamiento frente a la oxidación se investiga en el tercer Capítulo, analizando la influencia de distintas variables como la temperatura, tiempo de oxidación, tamaño de partícula y naturaleza del ión implantado. La Memoria finaliza con la enumeración de las conclusiones más relevantes de la investigación realizada.

CAPÍTULO 1

SÍNTESIS, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

1.1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades de un material pueden modificarse de un modo importante por efecto del procesamiento y de los tratamientos termomecánicos a los que se le someta. En este sentido, la vía pulvimetalúrgica ofrece unas excelentes perspectivas para diseñar materiales con las características deseadas. Habitualmente, y en concreto en el campo de los intermetálicos, esta ruta combina la producción de polvos por técnicas de solidificación rápida (SR) y la consolidación mediante extrusión o compactación isostática en caliente (HIP). Así, mediante SR se pueden conseguir microestructuras muy finas y homogéneas que con un control adecuado de las variables de consolidación, se pueden mantener en el producto final. Los intermetálicos que presentan este tipo de microestructuras tienen propiedades muy superiores a los procesados por técnicas convencionales.

En este capítulo, se estudia la síntesis del intermetálico Ni_3Al con pequeñas adiciones de boro mediante atomización por gas y posterior consolidación por HIP. Se analiza la morfología, microestructura y distribución de tamaños de las partículas de polvo atomizadas y su influencia en el proceso de consolidación. Asimismo, se

discute la influencia que tienen los parámetros del HIP, fundamentalmente la temperatura y la presión, en la microestructura del material consolidado.

A continuación, se describen brevemente los fundamentos de las técnicas utilizadas en este estudio para la síntesis del intermetálico Ni_3Al : la atomización por gas inerte y la compactación isostática en caliente.

1.1.1. SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA. ATOMIZACIÓN POR GAS

El procesamiento de un material por técnicas de solidificación rápida da lugar a una serie de modificaciones estructurales, que son las responsables de la mejora de propiedades. Así, un tamaño de grano fino proporciona una resistencia mecánica elevada, una mejora de la tenacidad a la fractura y puede incluso llegar a conferir superplasticidad al material. La extensión de la solubilidad sólida proporciona un reforzamiento adicional por solución sólida. La mayor homogeneidad química que se consigue evita fenómenos de segregación, reduciendo los tiempos de homogeneización en los tratamientos térmicos, y favorece la distribución homogénea de partículas de segundas fases lo que mejora ciertas propiedades como la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste y el comportamiento a fractura.

Aunque se han desarrollado diferentes métodos de SR, todos ellos tienen en común que al menos una de las dimensiones del material solidificado rápidamente es menor de $100\text{ }\mu\text{m}$, requerimiento indispensable para alcanzar altas velocidades de enfriamiento. De acuerdo con esto, las diferentes técnicas se engloban en dos categorías fundamentales; las que producen polvos atomizados y las que producen cintas. En ambas, la extracción de calor del líquido se produce a una velocidad elevada, superior a $10^3\text{-}10^4\text{ K/s}$ y el modo en que se elimina el calor es lo que las diferencia.

La atomización por gas es, probablemente, una de las técnicas de atomización más empleada en la síntesis de materiales metálicos. En este proceso, la extracción de calor tiene lugar fundamentalmente por convección.

La atomización por gas inerte es un proceso bastante complejo que depende de un gran número de variables, distinguiéndose las siguientes:

- 1- Variables del proceso: Sobrecalentamiento de la aleación fundida, presión y velocidad de flujo del gas, diámetro y geometría de la boquilla, etc.
- 2- Variables dependientes del gas empleado: Capacidad calorífica, conductividad térmica, densidad y viscosidad dinámica.
- 3- Variables dependientes de las propiedades del material que se atomiza: Composición, tensión superficial, densidad y viscosidad.

Todas ellas influyen en la velocidad de solidificación, condicionando la microestructura y la forma y distribución del tamaño de partícula.

La atomización por gas inerte consiste en hacer incidir sobre un chorro de metal líquido una corriente de gas, desintegrándolo en pequeñas gotas que a su vez pueden experimentar nuevas fragmentaciones. El mecanismo de fragmentación, el tamaño mínimo de gota fragmentable y el tiempo que tardan en fragmentarse están relacionados principalmente por el número de Weber,

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma}$$

siendo ρ la densidad del gas, v la velocidad relativa inicial gota/gas, d el diámetro de gota y σ la tensión superficial.

Cuando el tiempo de solidificación es mayor que el necesario para que se complete la desintegración se obtienen partículas esféricas. Por el contrario, cuando

el tiempo de solidificación es menor, se obtienen morfologías de fragmentación incompletas.

1.1.2. COMPACTACIÓN ISOSTÁTICA EN CALIENTE (HIP)

La densificación de polvos mediante HIP surge por la necesidad de superar las limitaciones de la compactación uniaxial tradicional, en la cual una parte de la presión aplicada se pierde en rozamiento con las paredes. En esta técnica, un recipiente contenedor de polvos es sometido a una presión uniforme en todas las direcciones. El proceso tiene lugar siempre que se establezca una diferencia de presión entre el interior del recipiente o contenedor y la cámara presurizada. Para producir la densificación completa del polvo del contenedor, es necesario trabajar un intervalo de temperaturas, generalmente superiores a $0,5 T_f$ (temperatura de fusión absoluta) en el cual la difusión y otros procesos activados térmicamente actúen.

Esta técnica, además, presenta una serie de posibilidades que la hacen muy interesante para aplicaciones como eliminación de porosidad, soldadura en estado sólido, aumento de la homogeneidad, obtención de piezas con formas complejas u obtención de materiales con microestructura controlada. Así, se pueden obtener compactos a partir de polvos solidificados rápidamente a temperaturas tales que no se produzcan cambios microestructurales que vayan en perjuicio de sus propiedades mecánicas. Para ello, es necesario conocer la influencia de las variables del proceso de compactación en la microestructura del material.

Durante el proceso de compactación, las partículas sueldan por difusión siempre que su superficie esté exenta de óxidos. Sin embargo, la densificación puede suceder a través de diferentes mecanismos dependiendo de la temperatura y presión escogidas. Estas dos variables condicionan las propiedades mecánicas del

material consolidado que fundamentalmente vienen dadas por el grado de unión entre las partículas y la existencia o no de porosidad.

Los mecanismos de densificación que se ponen en juego durante la compactación isostática en caliente son muy variados, pero la mayoría de ellos incluye el transporte de materia. Estos mecanismos se pueden dividir en tres grandes grupos:

- 1- Cedencia, en el cual la compactación ocurre por la deformación plástica de las partículas por la aplicación de presión. Este mecanismo suele actuar en los primeros momentos y proporciona una baja densidad al compacto.
- 2- Fluencia por movimiento de dislocaciones. En este mecanismo la compactación se produce por transporte de materia desde el interior de las partículas y suele actuar a elevadas presiones, a temperaturas intermedias y es poco dependiente del tamaño de partícula y de grano.
- 3- Fluencia difusional, en el cual el transporte de materia también se produce desde el interior de las partículas, bien a través de las fronteras de grano en el caso de la fluencia de Coble o bien a través de la red en el caso del mecanismo de Nabarro-Herring.

Generalmente, la densificación del material se produce por la contribución de los diferentes mecanismos, y aunque es un proceso continuo es conveniente distinguir dos estados. El estado I describe la primera fase de la densificación y se caracteriza porque la porosidad está conectada. La densificación final se produce en el estado II. En este estado, el contacto entre partículas es tan grande que la porosidad aparece en forma de pequeñas cavidades aisladas.

Para facilitar la elección de los parámetros óptimos de consolidación de un material se desarrollaron los mapas de compactación, basados principalmente en las ecuaciones de los mecanismos de fluencia [6]. Suponiendo que la densificación del

material se puede asimilar a la deformación de una "partícula promedio" mediante las fuerzas que se transmiten por contacto entre ellas, Arzt y Ashby obtuvieron las ecuaciones para calcular la velocidad de densificación de partículas con el mismo tamaño. Adaptando estas ecuaciones a otros mecanismos de densificación, como la cedencia atérmica y la difusión, construyeron dichos mapas. Estos relacionan el grado de densificación con las variables del proceso (presión y temperatura de consolidación, el tiempo de mantenimiento de ambas, tamaño de las partículas de polvo y densidad inicial del material). En función de estas variables, los mapas de compactación delimitan una serie de campos, en cada uno de los cuales controla el mecanismo de densificación que proporciona una mayor velocidad de densificación.

Estos mapas se representan a presión constante, mostrando la variación de la densidad relativa frente a la temperatura, o bien a temperatura constante, mostrando la variación de la densidad relativa frente a la presión. En ambas representaciones, las líneas que delimitan los campos indican que sobre ellas los mecanismos de consolidación, cuyos campos separan, contribuyen a la densificación con igual velocidad. Los contornos de tiempo muestran los distintos procesos que actúan durante los diferentes estados de densificación del material.

1.2. PARTE EXPERIMENTAL

1.2.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL MEDIANTE ATOMIZACIÓN POR ARGÓN

La preparación de polvos se realizó partiendo de un lingote de material de la misma composición obtenido por colada, en un horno de inducción con atmósfera controlada.

Se obtuvieron polvos de la aleación por atomización con un equipo Leybold VIGA 2S, descrito con más detalle en [7]. Para ello, el material troceado se introdujo en un crisol de magnesia de 2 l de capacidad. La fusión se realizó en vacío hasta una temperatura 100 K por encima de la temperatura de líquidus. Tras mantener el caldo durante un cierto tiempo a esta temperatura para homogeneizarlo, se coló haciéndolo pasar por una boquilla de 3 mm de diámetro a cuya salida se le hacía incidir un chorro de argón a una presión de 2,5 MPa y un caudal de 45 g/s, produciéndose la pulverización del líquido en pequeñas gotas. Cuanto menor es el tamaño de estas gotas, mayor es el calor que pierden por unidad de superficie y más elevada es la velocidad de enfriamiento. El polvo solidificado es arrastrado mediante un ciclón hacia un depósito. Se recogieron 11,5 kg de polvo.

Dado que la atomización da lugar a un amplio espectro de tamaños de partículas, cuyo valor medio depende de las variables utilizadas en el proceso, el polvo se tamizó en las siguientes categorías: <25, 25-50, 50-100, 100-200, 200-500, 500-1000 y 1000-1500 μm .

1.2.2. CONSOLIDACIÓN DE POLVOS. COMPACTACIÓN ISOSTÁTICA EN CALIENTE

La consolidación de los polvos se realizó sólo con las fracciones de diámetro de partícula menor de 200 μm , despreciando las superiores a este tamaño. Para ello, se encapsularon polvos de cada una de las cuatro fracciones restantes en latas de acero de 60 mm de largo, 40 mm de diámetro y 2 mm de espesor de pared. Las latas se desgasificaron a una presión de 2 Pa a 673 K durante dos horas, después de las cuales se sellaron con un cordón de soldadura, para pasar a la siguiente fase del procesamiento.

La compactación isostática en caliente (HIP) se realizó con un equipo Asea en diversas etapas. Una primera de 2,5 h de duración, en la que simultáneamente se aumenta la temperatura hasta 1373 K y la presión hasta 150 MPa, seguida de 2 h de mantenimiento a esos valores y posterior enfriamiento. Para comprobar la influencia de la temperatura de compactación en el grado de unión de las partículas, lo que se evaluó posteriormente mediante ensayos de tracción, se realizaron algunas compactaciones a 1473 K. Previamente, las partículas de polvo se trataron térmicamente a estas temperaturas, sin aplicar presión, para conocer su evolución microestructural con la temperatura.

1.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

La composición química de la aleación madre, de las diferentes fracciones de tamaños de polvo atomizado y del material compactado se analizó por la técnica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP). En todos los casos, aunque con una pequeña dispersión que entra dentro del margen de error experimental de esta técnica, se obtuvieron los mismos resultados: Ni-24,1Al-0,3B (% en atómico).

La caracterización microestructural de las distintas fracciones de tamaño del polvo atomizado así como del material ya compactado se realizó mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X.

La preparación metalográfica de muestras para su observación al MO y al MEB fue la convencional. Los polvos de las diferentes fracciones de tamaño de partícula y el material consolidado se embutieron en baquelita. Las probetas se desbastaron y pulieron mecánicamente con alúmina y pasta de diamante de 1 μm . A continuación se atacaron químicamente empleando una solución diluida del

agente Marble (10 g CuSO_4 en 50 ml de agua) o una mezcla de ácidos (ácido acético, nítrico y clorhídrico en la proporción 8:4:1). Para la observación al MEB de las secciones metalográficas de las partículas de polvo, fue necesario metalizarlas. Se empleó grafito con el fin de poder caracterizar las fases presentes mediante microanálisis. La preparación de muestras de polvos para su observación al MET se realizó haciendo una electrodeposición de níquel. A continuación se cortaron discos de 3 mm de diámetro que se desbastaron y adelgazaron por las técnicas habituales. El adelgazamiento final se llevó a cabo con un adelgazador iónico Gatan Duomill.

Se empleó MO y MEB con microanálisis para estudiar la morfología de los polvos atomizados, caracterizar el tamaño de grano y la naturaleza de las fases presentes en la condición de recién solidificados así como tras los tratamientos térmicos a 1373 y 1473 K. Asimismo, ambas técnicas se utilizaron para la caracterización del material consolidado y la determinación de la posible existencia de poros. La MEB se llevó a cabo en un equipo JEOL-840 dotado de espectrómetros de longitud de onda y dispersión de energía. La microscopía electrónica de transmisión se realizó en un microscopio Philips 400ST a 120 kV, sobre partículas menores de 25 μm con el fin primordial de evaluar la presencia o no de dominios de antifase. Para ello, la observación se realizó en el modo de campo oscuro utilizando reflexiones de superred. Finalmente, los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Philips con goniómetro horizontal empleando radiación K_α de cobre y monocromador de LiF. El estudio se realizó sobre cada fracción de tamaño de partícula de polvo con el fin de conocer las fases presentes.

1.3. RESULTADOS

1.3.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y MORFOLOGÍA

Los polvos atomizados se tamizaron y se clasificaron en diferentes fracciones según el tamaño de partícula. La figura 1.1 muestra la distribución de tamaños de partícula (fracción en masa frente a tamaño de partícula). Se puede comprobar que la mayor cantidad de polvo obtenida, aproximadamente el 50 %, corresponde a diámetros de partícula comprendidos entre 100 y 200 μm . Un 10 % corresponde a las fracciones de tamaños algo superiores e inferiores al de 100-200 μm . Por último, las cantidades menores corresponden a los intervalos más pequeños, $<25 \mu\text{m}$, y especialmente a los más grandes, mayores de 500 μm . La figura 1.2, que representa la frecuencia acumulada respecto al tamaño de partícula, indica que el 50 % de la masa total del polvo obtenido corresponde a partículas con un tamaño inferior a 92

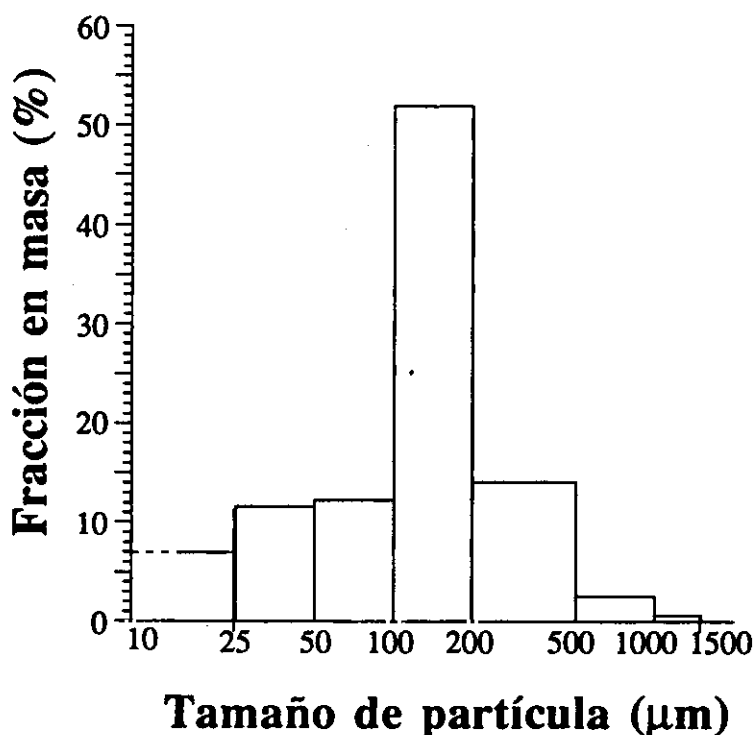


Fig.1.1.- Distribución en % en masa de cada una de las fracciones de tamaños obtenidas.

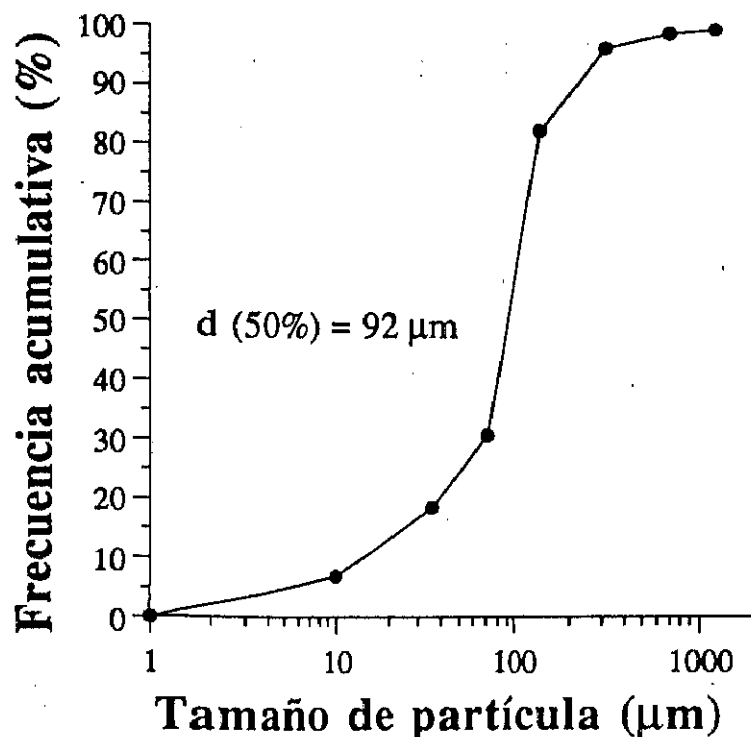


Fig.1.2.- Distribución del tamaño de partícula resultante de la atomización.

μm. El tamaño de partícula medio para cada intervalo ha sido calculado como:

$$\log d_{med} = \log d_{max} + \log d_{min}$$

donde d_{max} y d_{min} son respectivamente el tamaño de partícula máximo y mínimo de la fracción considerada. La tabla.1.1 muestra los valores de d_{med} calculados para cada intervalo.

La morfología de las partículas de polvo obtenidas en este trabajo es esférica en su mayoría, como se observa en la micrografía de la figura 1.3, correspondiente a una muestra representativa de la fracción de polvo <25 μm. Aunque esta morfología es característica de un proceso de atomización por gas, pueden aparecer partículas con forma de filamentos, badajos (dumbbells), bolsas (hollow bags) o aplastamientos (splashes), estos últimos formados por el choque de una gota sin solidificar con una partícula ya solidificada). En este trabajo se han observado

morfologías de este tipo, especialmente, con forma de filamentos, satélites y bolsas se han observado en este trabajo (Fig.1.4).

Tabla 1.1.- Valores de d_{med} en cada intervalo de tamaños de partícula.

INTERVALO	d_{med} (μm)
<25	10
25-50	35
50-100	71
100-200	141
200-500	316
500-1000	707
1000-1500	1225

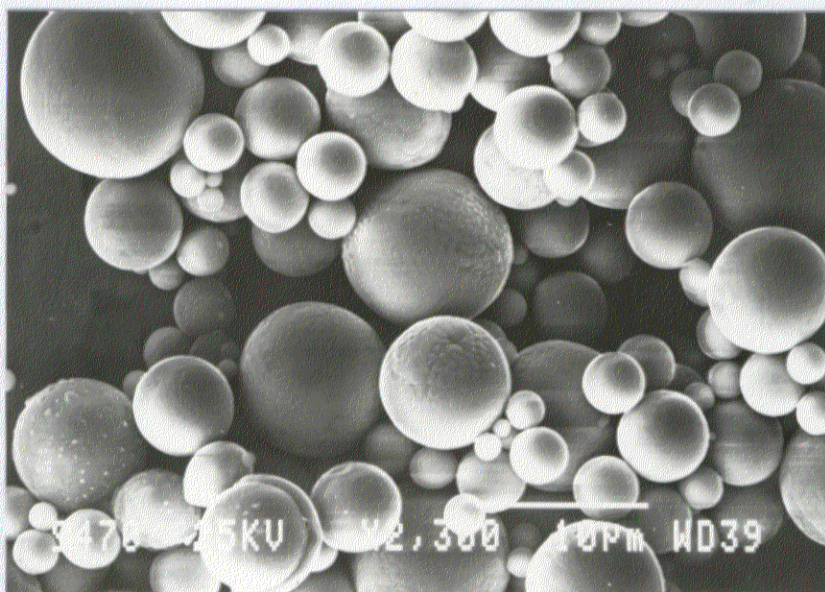


Fig.1.3.- Micrografía representativa de la fracción de polvo de < 25 μm .

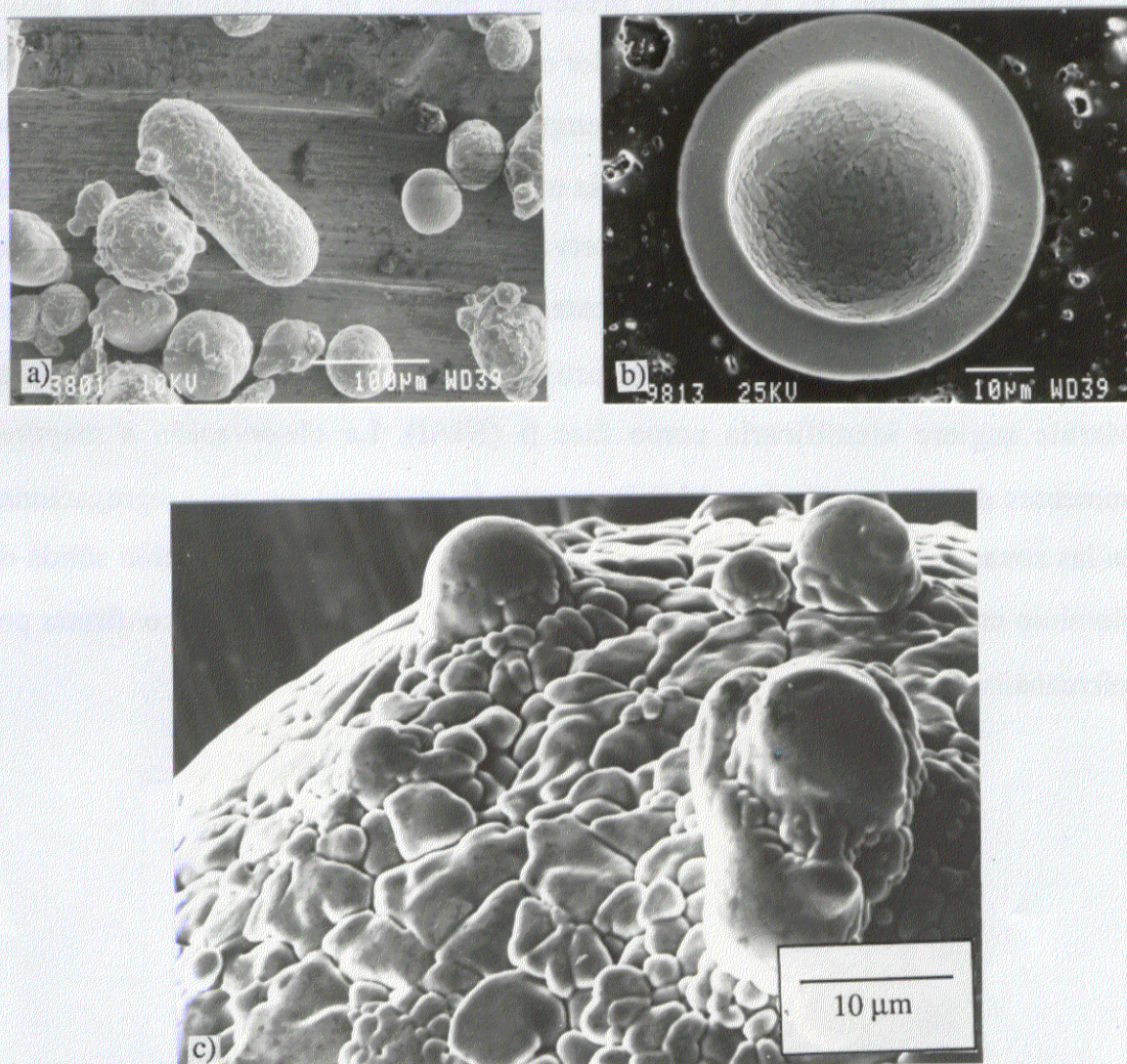


Fig.1.4.- Morfologías que aparecen durante la atomización. a) Filamentos. b) Partículas huecas. c) Satélites.

1.3.2. MICROESTRUCTURA DEL POLVO ATOMIZADO

El examen mediante MO y MEB de las secciones atacadas de las muestras de polvo mostró, para todos los tamaños de partícula, una microestructura dendrítica, aunque se ha observado que el tamaño de las dendritas disminuye al disminuir el tamaño de partícula. Sin embargo, sí se ha observado dentro de una misma

categoría diferencias en la distribución y/o fracción en volumen de las fases. Esto es atribuible a que las secciones presentes pueden no corresponder al plano ecuatorial de la partícula sino a cualquier otro plano secante y por tanto no dar una idea real de su diámetro máximo. Un ejemplo de esta microestructura para partículas $< 25 \mu\text{m}$ se muestra en la figura 1.5. En la micrografía es posible encontrar partículas monofásicas donde únicamente se observa la matriz o fase Ni_3Al (γ') y otras más representativas, en las que están presentes la fase γ' y dendritas. De acuerdo con estudios previos [8], la disolución selectiva de las dendritas empleando el agente Marble sugiere identificarla como fase β (NiAl). La observación a mayores aumentos de estas partículas al MEB muestra la presencia de microsegregaciones en las zonas no dendríticas que pueden corresponder a la fase γ (solución sólida de aluminio en níquel), aunque debido a su pequeño tamaño no se pudo confirmar por microanálisis.

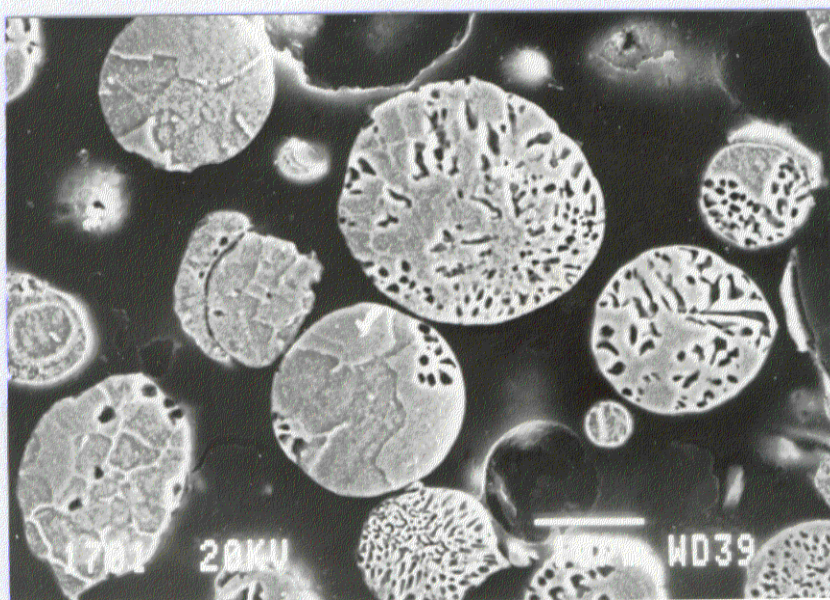


Fig.1.5.- Sección metalográfica atacada correspondiente a partículas $< 25 \mu\text{m}$.

Mediante difracción de rayos X no se pudo confirmar la presencia de todas estas fases. La fase γ' ordenada (Ni_3Al) se identificó por la presencia de picos de

superred. Sin embargo, la identificación de las otras fases fue difícil por el solapamiento de los picos principales de las distintas fases. Así, por ejemplo, sólo se observó un ligero ensanchamiento del pico correspondiente al plano (111) de la fase γ , pero resultó imposible separarlo del pico del plano (110) de la fase β y de la β_m (martensita). Además, la pequeña fracción de volumen de la fase β , hace que la señal de los picos menos intensos sea muy débil y no permita su detección.

Mediante MET, se ha comprobado la presencia de dominios de antifase de pequeño tamaño en el interior de la fase γ , como se observa en la figura 1.6. Su presencia indica, pues, que la solidificación se ha producido a una velocidad lo suficientemente rápida como para que la fase γ esté parcialmente desordenada. Asimismo, la presencia de placas con maclas internas en la fase β , como puede apreciarse en la figura 1.7, indica que también se ha producido la transformación martensítica a β_m , probablemente debida a las altas velocidades que se alcanzan durante el enfriamiento del polvo hasta temperatura ambiente.

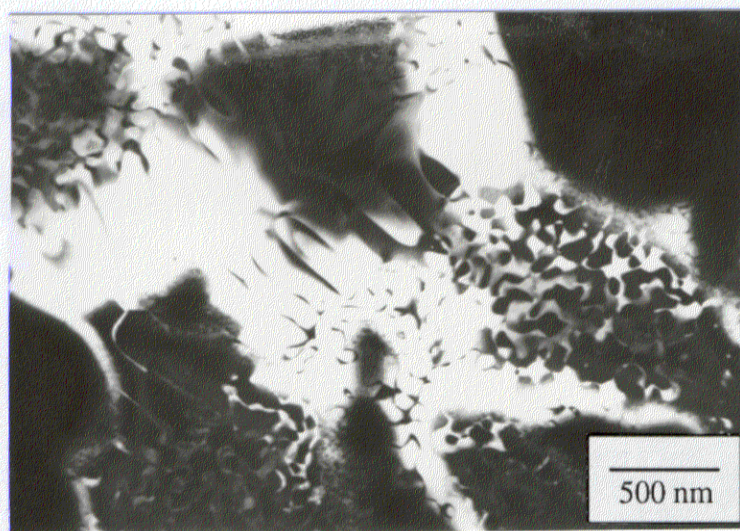


Fig.1.6.- Micrografía de MET en campo oscuro, empleando la reflexión (110), mostrando los dominios de antifase en la fase γ .

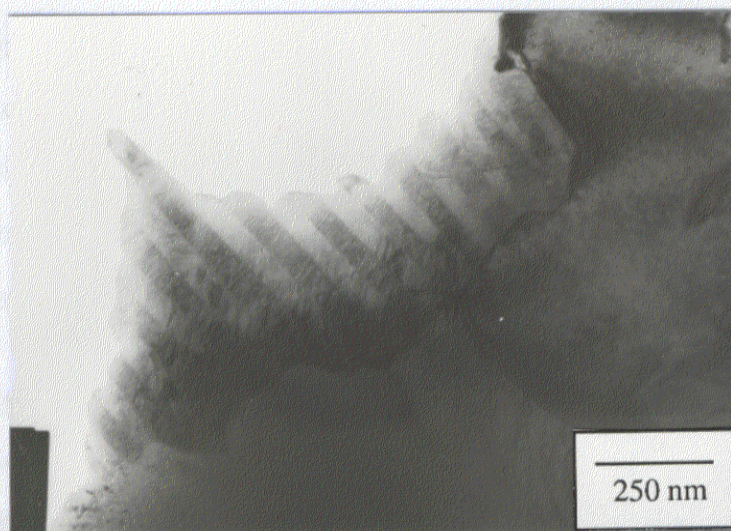


Fig.1.7.- La presencia de placas macladas en la fase β indica que se trata de β_m . Imagen de MET.

En cuanto al tamaño de grano se ha observado que es muy heterogéneo. Así, en la mayoría de las partículas se distinguen regiones constituidas por pequeños granos equiaxiales, a veces seguidas por grandes granos alargados, y zonas de grandes granos equiaxiales que contienen dendritas de fase β como se aprecia en la figura 1.8. Esta heterogeneidad en el tamaño y forma del grano impide hacer una

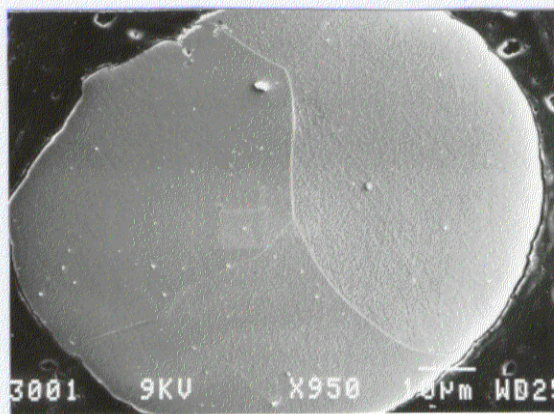
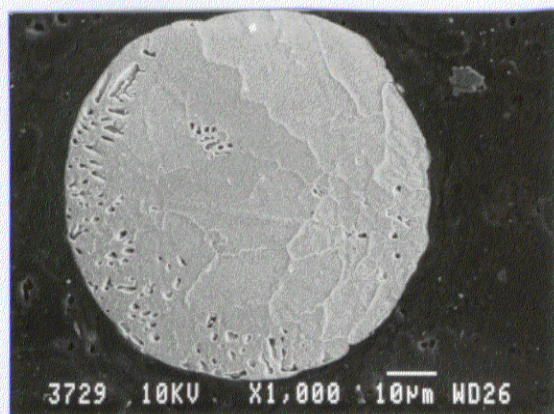


Fig.1.8.-Partícula presentando regiones de grano heterogéneo. Material de 50-100 μm .

Fig.1.9.-Crecimiento de grano en el polvo de 100-200 μm después de un tratamiento de 2 h a 1473 K.

estimación rigurosa del tamaño medio de grano. Únicamente se puede decir que, en general, el tamaño de grano más pequeño corresponde a las partículas de menor diámetro, aunque se pueden encontrar notables diferencias dentro de un mismo intervalo de tamaños. Tras un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, la disolución de la fase β va acompañada de un considerable crecimiento del grano (Fig.1.9).

1.3.3. MICROESTRUCTURA DEL MATERIAL CONSOLIDADO

Dos importantes modificaciones microestructurales se producen durante la consolidación de los polvos tanto a 1373 como a 1473 K. En primer lugar, la disolución de las dendritas de fase NiAl (fase β), que conduce a la homogeneización química del material consolidado. Asimismo, se produce un importante crecimiento de grano, favorecido por la disolución de β . En la figura 1.10 se muestra la microestructura representativa del material consolidado a 1373 K con partículas de 50-100 μm . En ella se puede observar los límites de las partículas

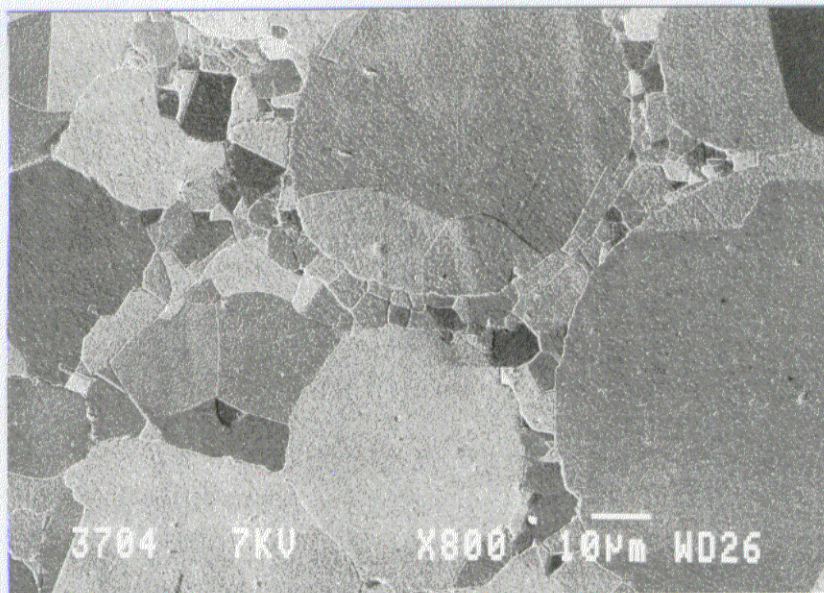


Fig.1.10.- Microestructura del material de 50-100 μm consolidado 2 h a 1373 K.

originales. Probablemente, esto sea debido a la presencia de una película muy fina de óxido, no visible por el MEB, que recubre la superficie de las partículas e impide el crecimiento del grano a través de ellas. No obstante, ocasionalmente se encuentran granos que superan las fronteras de partícula originales. También se observan zonas con granos recrystalizados de tamaño muy fino. Estos granos están situados en regiones interparticulares, como si un frente de recrystalización hubiera avanzado desde el borde de contacto de las partículas.

Por tanto, el material consolidado presenta un tamaño de grano bastante heterogéneo, aunque se observan diferencias apreciables entre los compactos con diferente tamaño de partícula, de acuerdo con lo mostrado en la figura 1.11. De un

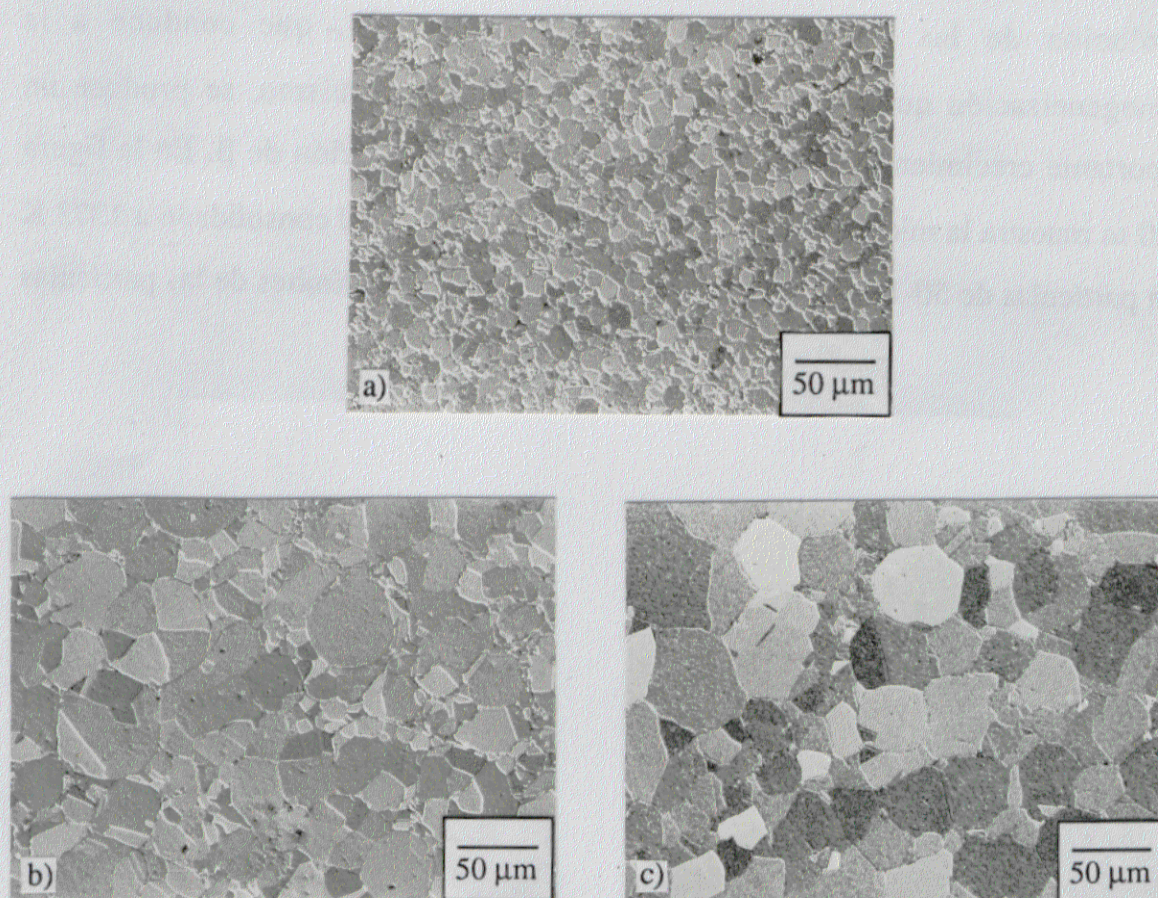


Fig.1.11.- Secciones metalográficas mostrando el tamaño de grano del material consolidado. a) $< 25 \mu\text{m}$ consolidado 2 h a 1373 K. b) 100-200 μm consolidado 2 h a 1373 K. c) 100-200 μm consolidado 2 h a 1473 K.

modo general, si se considera que el tamaño de grano máximo que se puede alcanzar es el de la partícula, ya que en las micrografías se ve que cada partícula contiene dos o tres granos y éstos raramente exceden el tamaño de partícula. Por tanto, se puede concluir que los tamaños de grano más finos corresponden a los compactos de menor tamaño de partícula. El material consolidado a 1473 K no muestra diferencias microestructurales significativas respecto al consolidado a 1373 K, si bien presenta un tamaño de grano ligeramente mayor.

Finalmente, con relación al grado de densificación del material consolidado a las dos temperaturas se puede asumir que es en ambos casos del 100 %, puesto que el análisis al MEB no reveló la presencia de poros.

1.4. DISCUSIÓN

1.4.1. MICROESTRUCTURA DEL POLVO ATOMIZADO

Las variables involucradas en el proceso de atomización determinan la morfología y el tamaño de las partículas resultantes. Así, tal y como se ha comentado en la introducción, el sobrecalentamiento, el caudal y la presión del gas, las características de la boquilla, el gas empleado o las propiedades de la aleación juegan un papel muy importante en la morfología de las partículas. Las figuras 1.12 y 1.13 sumarizan brevemente las distintas etapas por las que podría transcurrir la atomización. En una primera etapa, al incidir la corriente de gas a alta presión sobre el caldo que cae por la boquilla, el fundido adopta la forma de filamentos que se rompen en grandes gotas (fragmentación primaria), que en sucesivas etapas pueden experimentar un mayor fraccionamiento (fragmentación secundaria). Para metales, se acepta que la fragmentación secundaria ocurre por el mecanismo de desintegración de una bolsa ("bag-breakup") [9], por el cual una gota se va curvando y haciéndose más delgada hasta que se rompe en muchas partículas esféricas de pequeño tamaño y en otras de mayor diámetro. Según este mecanismo,

las partículas de polvo son esféricas si el tiempo necesario para su solidificación es mayor que el necesario para su completa fragmentación. Por el contrario, si el tiempo de solidificación es muy corto, por ejemplo si el sobrecalentamiento del caldo ha sido muy pequeño, se pueden observar las morfologías resultantes de procesos de fragmentación incompletos mostrados en la figura 1.4.

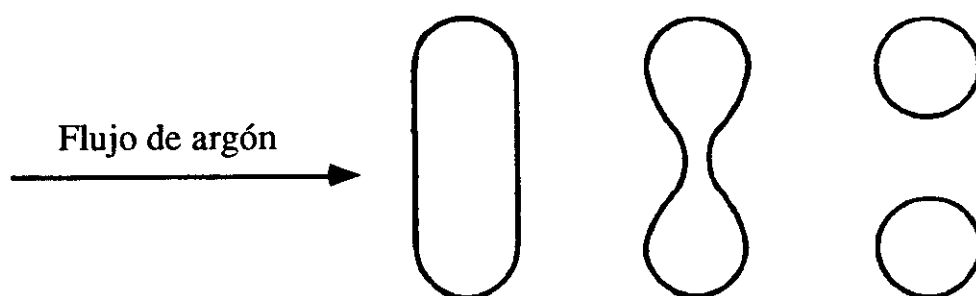


Fig.1.12.- Mecanismo de fragmentación primaria.

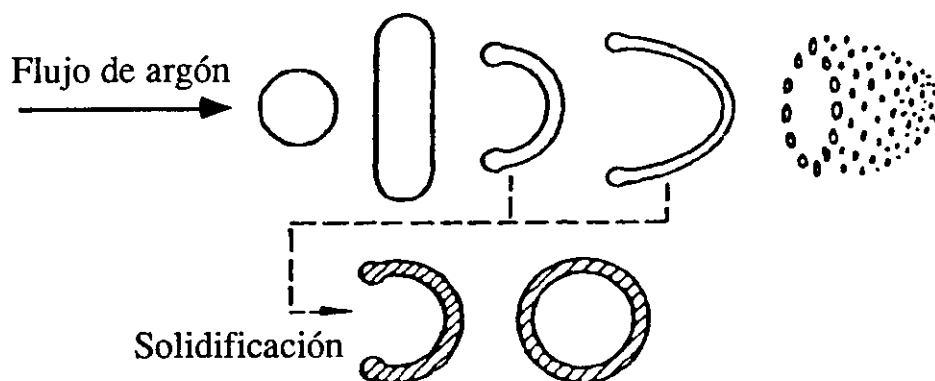


Fig.1.13.- Fragmentación secundaria producida por la desintegración de una bolsa [9].

La aparición de partículas con formas no esféricas observadas en este trabajo puede atribuirse a que la solidificación del caldo ha tenido lugar antes de

completarse la fragmentación secundaria. Así, la aparición de partículas con forma de filamentos proviene de la solidificación del metal antes o durante la fragmentación primaria. Dependiendo del momento en que se produzca pueden aparecer con forma de filamentos o de badajos. Otro ejemplo de solidificación prematura son las partículas con forma de bolsa. Éstas se forman cuando la solidificación se produce antes de que la bolsa estalle. Si la solidificación ocurre una vez que el líquido es capaz de cerrarse y formar una burbuja, se obtiene una partícula esférica hueca que puede contener gases atrapados en su interior. Este tipo de morfología aparece con más frecuencia para diámetros de partícula grandes. Estas partículas que ocuyen gases perjudican tanto la consolidación de los polvos como las propiedades mecánicas del compacto resultante, ya que la porosidad contenida en estas partículas no se puede eliminar durante la compactación al actuar como porosidad cerrada. Por último, durante la fragmentación secundaria se generan partículas muy pequeñas que solidifican muy rápidamente. Estas micropartículas pueden chocar con otras partículas mayores en estado semipastoso, quedar adheridos a ellas y originar los llamados satélites mostrados en la figura 1.4.c.

Con respecto a la microestructura del polvo, es razonable suponer que la disolución de las dendritas de fase β durante un tratamiento a 1373 o 1473 K indica que esta fase no es de equilibrio. En este sentido, es preciso indicar que la formación de la fase β durante la solidificación rápida del polvo no puede explicarse según el diagrama de equilibrio tradicionalmente aceptado, propuesto en la revisión de Singleton *et al.* [10] y parcialmente reproducido en la figura 1.14.b. Considerando conjuntamente este diagrama y la composición de la aleación estudiada la aleación comenzaría a solidificar mediante la formación de la fase γ . Dado que el coeficiente de partición del aluminio K_{Al} ($K_{Al} = \frac{\text{Concentración Al sólido}}{\text{Concentración Al líquido}}$) de acuerdo con ese diagrama es mayor que 1, el líquido remanente se empobrecería en aluminio. Por consiguiente, se formaría la fase γ y no la β . Por ello, explicar la

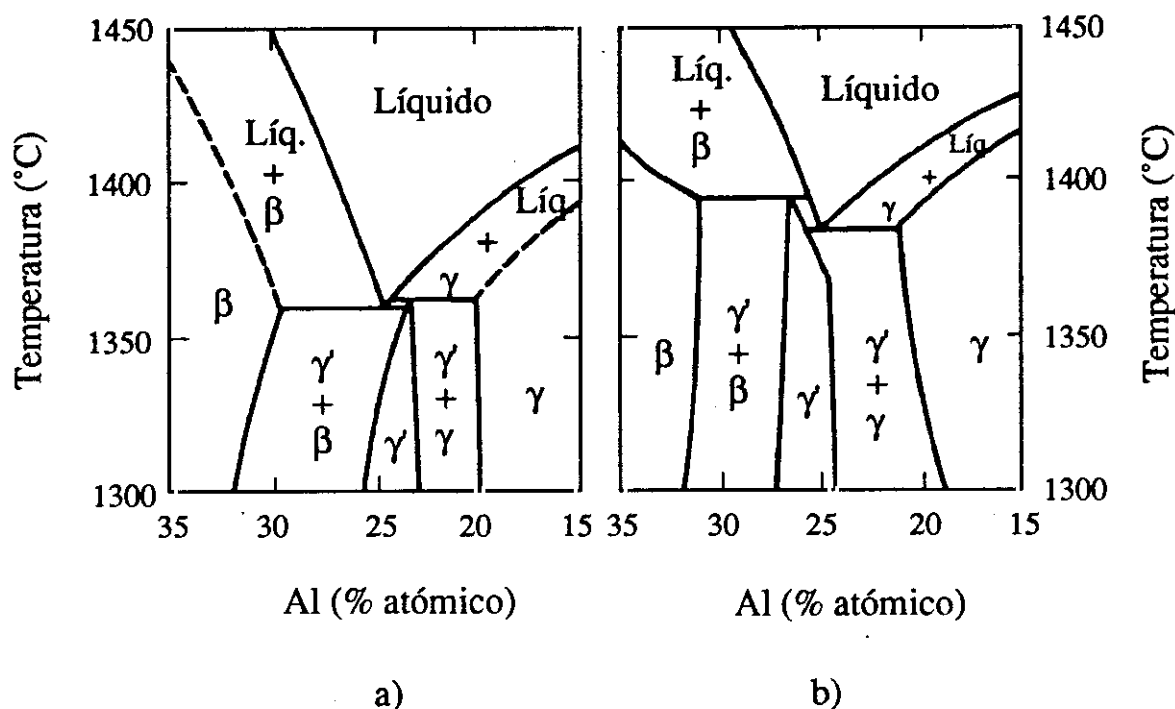


Fig.1.14.- Parte del diagrama de equilibrio del sistema Ni-Al en la región del Ni_3Al . a) Propuesto por Schramm [12]. b) Propuesto por Singleton [10].

formación de β por la desestabilización del frente de solidificación carece de consistencia. Otros autores [11], proponen que la formación de la fase β se puede explicar a través de una reacción eutéctica metaestable que incluiría también a la fase γ y donde la fase γ' aparecería por una reacción de ordenación en estado sólido. Sin embargo, esto supondría que el material hubiese solidificado totalmente desordenado, lo que parece bastante improbable, incluso para velocidades de enfriamiento muy rápidas, para un compuesto como el Ni_3Al cuya temperatura de transición orden-desorden coincide con su temperatura de fusión. Por el contrario, si se considera el diagrama originalmente propuesto por Schramm [12] (Fig.1.14.a), la formación de la fase β durante la solidificación podría explicarse por una reacción eutéctica que incluye a la fase β y γ . En este caso, la fase γ sería la primera

en solidificar. Como según este diagrama K_{Al} es menor que 1, el líquido remanente se enriquecería en aluminio, por lo que la fase β sí que podría aparecer. La validez del diagrama de Schramm ha sido ratificada por otros estudios [13,14].

1.4.2 MATERIAL CONSOLIDADO

Para modelar y predecir la densidad relativa del material consolidado y comprobar si las variables elegidas en este estudio han sido las adecuadas, se han determinado los mapas de compactación para las diferentes fracciones de tamaño de polvo, usando el método propuesto por Ashby [6]. Para ello, se consideró como tamaño de partícula el valor medio del intervalo. Los mapas han sido calculados a 1373 y 1473 K, y en ellos se representan los contornos de tiempo.

Estos mapas, como se comentó en la introducción, determinan para una presión de compactación dada o para una temperatura determinada la velocidad de densificación y los mecanismos que controlan ésta en función principalmente de la temperatura o de la presión, respectivamente. En la figura 1.15 se muestran los mapas correspondientes a un tamaño de partícula de 100-200 μm , teóricamente el menos favorable de los empleados en este trabajo, para alcanzar una total densificación debido a su gran tamaño. Se puede comprobar que los contornos de tiempo se encuentran en la región de fluencia por movimiento de dislocaciones (ley potencial de la fluencia), pasando del estado I al II cuando el grado de densificación es superior al 90 %. De acuerdo con esta figura, es posible alcanzar la densificación total a 1373 K a presiones inferiores a 50 MPa en 1 hora. La figura 1.16 corresponde a los mapas de compactación del mismo intervalo de tamaños a 1473 K. Se puede comprobar que se obtienen densificaciones similares mediante los mismos mecanismos que a 1373 K. Por tanto, la variables seleccionadas en este trabajo 150 MPa de presión, 1373 y 1473 K y un tiempo de mantenimiento de 2 h

garantizan una densificación total, como así lo ha demostrado el examen al MO y MEB de las secciones metalográficas. Estos resultados concuerdan bastante bien con los de trabajos previos [15,16].

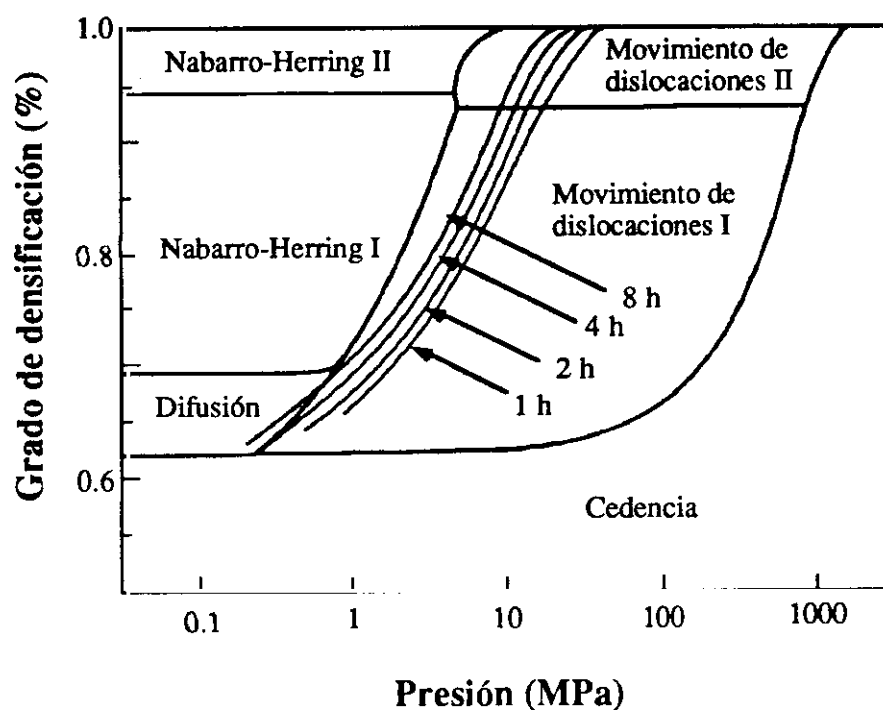


Fig.1.15.- Mapas de compactación del material con tamaño de partícula de 100-200 μm a 1373 K.

Finalmente cabe mencionar que la influencia del tamaño de partícula en la densificación del material es evidente si se analiza el mapa de compactación correspondiente a tamaños de partícula $< 25 \mu\text{m}$ (Fig.1.17). En este caso, la densificación se produce algo más rápidamente, ya que transcurre a través de fluencia por Nabarro-Herring y en este mecanismo la velocidad de densificación es inversamente proporcional al cuadrado del tamaño de grano. Por tanto, es posible obtener compactos con una densidad relativa prácticamente igual a la unidad a 1373 K con tiempos de mantenimiento cortos (alrededor de una hora) y presiones bastante bajas (inferiores a 10 MPa), empleando polvos de Ni_3Al de pequeño tamaño de partícula, y por tanto también de pequeño tamaño de grano.

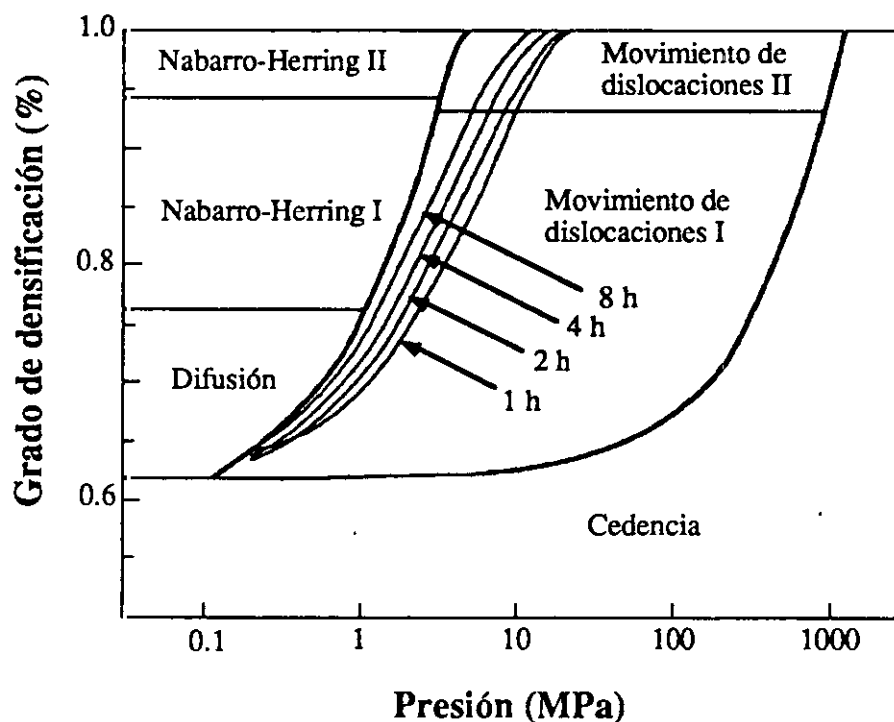


Fig.1.16.- Mapas de compactación del material con tamaño de partícula de 100-200 μm a 1473 K.

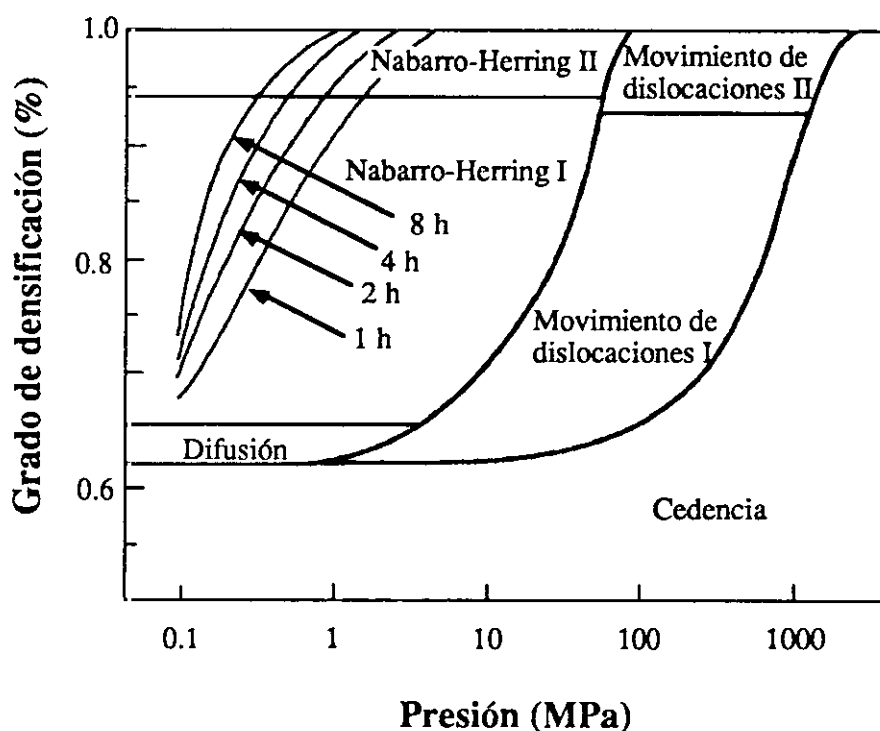


Fig.1.17.- Mapas de compactación del material con tamaño de partícula $< 25 \mu\text{m}$ a 1373 K.

CAPÍTULO 2

COMPORTAMIENTO MECÁNICO

2.1 INTRODUCCIÓN

Las especiales características del intermetálico Ni_3Al , comentadas anteriormente en la Presentación del Trabajo, han hecho de este material un posible candidato para aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas. Sin embargo, la fragilidad que presenta a temperatura ambiente y sobre todo la pérdida de ductilidad que experimenta a medida que aumenta la temperatura, en el intervalo de temperaturas intermedias, 773 a 1073 K, han limitado su desarrollo.

Hace años, el diseño de un material para utilizarlo a temperaturas elevadas se realizaba en función de sus propiedades mecánicas y de su estabilidad superficial. Sin embargo, actualmente sólo se tienen en cuenta las características mecánicas requeridas, ya que con posterioridad se protege adecuadamente dependiendo de la atmósfera en la que vaya a trabajar. Por esta razón, en los últimos años se ha desarrollado una gran actividad en el área de recubrimientos y técnicas de protección superficial, en concreto en los tratamientos con láser y en la implantación iónica.

La escasa ductilidad del Ni_3Al a temperatura ambiente se ha relacionado con un fenómeno de fragilidad ambiental, en el que se considera como agente

fragilizante al hidrógeno liberado por la humedad de la atmósfera. La fragilidad a temperaturas intermedias se ha asociado a un proceso dinámico que incluye simultáneamente elevadas tensiones locales, alta temperatura y presencia de oxígeno.

En esta parte del trabajo se pretende estudiar el comportamiento mecánico del intermetálico Ni_3Al procesado por vía pulvimetalúrgica, cuya síntesis y caracterización se ha realizado en el Capítulo 1, e investigar la influencia del tamaño de partícula. Se determina el papel del boro en la disminución de la fragilidad a temperatura ambiente. Asimismo, se analiza el mecanismo que ocasiona la fragilidad a temperaturas intermedias y su posible mejora mediante la implantación iónica de aluminio, cromo y cerio, evaluando la influencia de cada uno de ellos. La elección del ión cromo se debe a que éste es un elemento normal de adición en las aleaciones para aplicaciones estructurales a altas temperaturas, por mejorar la resistencia a la oxidación mediante la formación de capas de Cr_2O_3 . Asimismo, se sabe que las adiciones de elementos reactivos mejoran la resistencia a la oxidación de las aleaciones formadoras de alúmina. Ello hace suponer que la implantación del ión cerio puede mejorar el comportamiento frágil del intermetálico en el intervalo de temperaturas intermedias si, en efecto, se debe a un fenómeno de fragilización dinámica por penetración de oxígeno. Finalmente, se quiere conocer la influencia que pueden tener en las propiedades mecánicas del intermetálico, la presencia de iones aluminio, ya que se espera un cambio de microestructura en la capa implantada. Se espera que la introducción de átomos de aluminio varíe la estequiometría y el grado de orden.

A continuación y antes de explicar el trabajo de investigación realizado en este capítulo, se introduce la problemática de la fragilización del Ni_3Al revisando los estudios más importantes realizados hasta el momento. Asimismo, se explican los fundamentos de la técnica de implantación iónica.

2.1.1. FRAGILIDAD A TEMPERATURA AMBIENTE

Es bien conocido que los monocristales de Ni_3Al son dúctiles a temperatura ambiente [17-20], mientras que en forma policristalina es frágil [21-27]. En un principio se consideró esta fragilidad como algo intrínseco al material y se trató de explicar de diferentes maneras, aunque ninguna de ellas es totalmente satisfactoria.

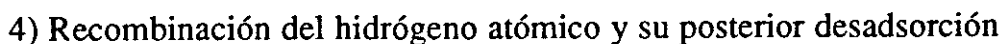
Una de las hipótesis supone que los dos factores que controlan la debilidad de la frontera de grano son la estructura cristalina de la frontera y la naturaleza electrónica de los átomos ahí situados. Se ha demostrado mediante cálculos de simulación atómica que el orden en las fronteras de grano de compuestos intermetálicos ordenados se mantiene por la formación de columnas constituidas por cavidades de tamaño atómico [28,29]. La fragilidad intrínseca se atribuye, por tanto, a la presencia de dichos defectos que podrían actuar como centros de nucleación de grietas, debilitando la unión entre los granos y provocando la fractura intergranular frágil. Con respecto a la naturaleza electrónica de los átomos situados en la frontera de grano, estudios realizados en una amplia variedad de intermetálicos ordenados del tipo A_3B indican que factores como la diferencia de valencia, de electronegatividad o de relación de tamaños (relación de distancias atómicas entre átomos vecinos) entre los átomos A y B, juegan un papel importante en la cohesión de las fronteras de grano [30-36]. La cohesión aumenta cuanto menores son dichas diferencias entre los átomos constituyentes.

También se ha observado que la interacción entre dislocaciones en las fronteras de grano en las que se mantiene el orden químico es considerablemente menor que cuando están desordenadas [37]. Puesto que el deslizamiento entre granos adyacentes requiere interacción de dislocaciones en las fronteras de grano, las fronteras ordenadas son intrínsecamente más frágiles que las desordenadas [29]. Experimentalmente se ha demostrado una buena correlación entre la energía de ordenación y la fragilidad intergranular.

Hipótesis más recientes asocian la debilidad de las fronteras de grano a factores extrínsecos al material como son la presencia de humedad en la atmósfera y/o microgrietas introducidas durante su procesado [38-41]. Parece que la presencia de hidrógeno atómico es el factor que juega un papel más importante en la escasa o nula ductilidad de este material, ya que los alargamientos alcanzados en atmósferas que contienen hidrógeno o vapor de agua son mucho menores que los alcanzados en vacío, en atmósferas secas o exentas de hidrógeno [38-45]. El fenómeno de fragilización por hidrógeno tiene lugar por la interacción del material con hidrógeno atómico. Así, en el caso de una atmósfera húmeda la fragilización se produce en varias etapas, algunas de las cuales están activadas térmicamente. Dichas etapas son:



Aunque puede existir una reacción que compita con la anterior y que no produce la fragilización



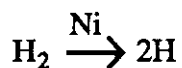
La etapa más lenta es aquella que controla la totalidad del proceso. A bajas temperaturas controlan los procesos físicos de adsorción o difusión, mientras que a temperaturas más elevadas controla la reacción química en la superficie [41,46]. Así, por ejemplo a 77 K, el material es dúctil aunque la fractura sigue siendo intergranular, ya que son muy lentas tanto la velocidad de adsorción del vapor de agua como la difusión del hidrógeno hacia el interior. Sin embargo, a temperatura

ambiente el proceso controlante es la reacción química en la superficie, y el material es frágil.

También se ha comprobado que el grado de humedad necesario para que ocurra la fragilización es muy pequeño. Así, ensayos realizados con diferentes niveles de vacío demuestran que la ductilidad mejora cuanto mejor es el vacío [47]. Asimismo, existe una gran influencia de la velocidad de deformación de tal modo que el Ni_3Al presenta una transición dúctil-frágil al aumentar la velocidad de deformación [48-50]. Ello hace suponer que es un proceso dinámico asociado a la acumulación de átomos de hidrógeno en los campos de tensiones generados alrededor de la grieta, o con su adsorción en la grieta o en planos cristalográficos altamente deformados. A bajas velocidades de deformación, todos los procesos asociados con el fenómeno de la fragilidad tienen lugar durante el crecimiento de la grieta, y el alargamiento depende fundamentalmente de la concentración de vapor de agua en la atmósfera. A altas velocidades de deformación, la velocidad de propagación de grieta es mayor que la velocidad de difusión del hidrógeno, y éste no puede penetrar en la aleación. En estas condiciones el material es más dúctil. En el intervalo de velocidades de deformación intermedias existe una clara dependencia de la ductilidad con la velocidad de deformación, y el alargamiento está limitado por la velocidad de difusión del hidrógeno delante de la grieta. Se ha desarrollado un modelo que es capaz de predecir que la fragilización es menor al aumentar la velocidad de deformación y/o al disminuir el tamaño de grano [51].

Por otra parte, se ha comprobado que la fragilización es diferente en una atmósfera húmeda que en una atmósfera con hidrógeno [43,52]. En la primera, el hidrógeno atómico se genera por reacción con el aluminio de la aleación, que a continuación penetra espontáneamente y produce la nucleación de una microgrieta. La repetición sucesiva de este proceso en los alrededores de la microgrieta produce su propagación. Por tanto, no son necesarias grandes cantidades de hidrógeno para que el material se fragilice. En las atmósferas con

hidrógeno, el níquel puede jugar un papel importante como elemento reactivo, puesto que puede actuar como catalizador de la reacción



Por tanto, los intermetálicos constituidos por un elemento de transición (mayoritario) y un elemento reactivo (minoritario) son susceptibles de ambos tipos de fragilización independientemente de su carácter monocristalino (principalmente en atmósferas que contienen hidrógeno) o policristalino. En el policristal la grieta se nuclea en las fronteras de grano y la fractura es intercristalina, mientras que en los monocristales la microgrieta nuclea por interacción entre dislocaciones, y la fractura ocurre por clivaje a lo largo de un plano, precedida de una considerable deformación plástica localizada en la zona de fractura [53].

Se ha observado que las propiedades mecánicas de muestras previamente cargadas catódicamente con hidrógeno dependen principalmente del hidrógeno proveniente de la reacción (2) y no del hidrógeno acumulado en el material durante su hidrogenación [54]. Sin embargo, si el material se ensaya en vacío, las propiedades sí que son sensibles al contenido residual de hidrógeno.

Aunque se admite que el agente fragilizante es el hidrógeno atómico, aún permanece sin esclarecerse definitivamente el mecanismo por el cual el hidrógeno fragiliza al Ni_3Al y a otros muchos intermetálicos. Los distintos mecanismos propuestos que tratan de explicar la fragilización por hidrógeno en metales no formadores de hidruros se pueden dividir en dos grandes grupos: El primero agrupa todos aquellos mecanismos que suponen que el hidrógeno facilita la descohesión de las fronteras de grano, por ser éstas caminos más rápidos para la difusión de dicho elemento que el interior de la red [55]. Aunque la fractura del material tenga lugar de acuerdo con estos mecanismos, ésta suele producirse con una cierta plasticidad. El segundo grupo incluye aquellos mecanismos que

suponen que el hidrógeno favorece el desanclaje de las dislocaciones, lo que permite su multiplicación y movimiento a bajas tensiones en la región delante de la grieta [56]. Por tanto, el hidrógeno facilitaría la propagación de la grieta.

En el caso del Ni_3Al , Kuruvilla y Stoloff [57] sugieren que el papel del hidrógeno es el de impedir los procesos de acomodación del deslizamiento, lo que produce un aumento de la tensión en las fronteras de grano que favorece primero la nucleación de una grieta y después su propagación. Li y Chaki [58,59] proponen un mecanismo parecido al anterior para la nucleación de la grieta, pero por efecto del hidrógeno la propagación ocurriría por un aumento localizado de la plasticidad en el extremo de la grieta. También los resultados de Bond *et al.* [60] apoyan la teoría relacionada con que el hidrógeno aumenta localmente la plasticidad en el extremo de la grieta, aunque en el caso del Ni_3Al aleado con boro concluyen que el papel del hidrógeno es principalmente reducir la resistencia cohesiva de la frontera de grano, convirtiéndose éstas en lugares débiles que facilitan la nucleación y propagación de grietas. En la misma línea están los estudios realizados por Takasugi *et al.* [52-54] y Nishimura *et al.* [61]. Wan *et al.* [62] han intentado conjugar ambos mecanismos y proponen que son las altas concentraciones de tensiones en la frontera de grano las que inducen la nucleación y propagación de la grieta a lo largo de las fronteras de grano debilitadas por la presencia del hidrógeno.

2.1.1.1. INFLUENCIA DEL CARÁCTER DE LA FRONTERA DE GRANO

Los diferentes tipos de fronteras de grano se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de los granos que separa, y se designan con la nomenclatura ΣN , donde $1/N$ representa la fracción de posiciones de la red que coincidirían con las del grano adyacente si la red de uno de ellos se prolongara en la del otro. Así, en una frontera tipo $\Sigma 1$ la orientación relativa entre los granos que separa es tal que

todas las posiciones de la red coinciden, mientras que en una tipo $\Sigma 3$ únicamente lo son 1/3 de las mismas. También se denominan de acuerdo con esta nomenclatura las fronteras de grano entre las que existe una pequeña diferencia angular respecto de la orientación ideal, pero que puede ser compensada por una distribución de dislocaciones en la frontera de grano.

Hanada *et al.* [63] son los primeros en sugerir que la fragilidad del intermetálico puede estar relacionada con el carácter de la frontera de grano. Posteriormente, se comprobó que la ductilidad del Ni_3Al puede mejorarse mediante el control de la forma y del tamaño de grano. Así, por ejemplo, una microestructura de granos columnares obtenida por solidificación unidireccional no presenta esta fragilidad [61,64]. Los autores de estos estudios suponen que este comportamiento es debido al gran número de fronteras de grano de bajo ángulo que presenta el material así procesado. La desorientación entre los granos es pequeña por lo que también serán pequeñas las diferencias del factor de Schmid para el sistema de deslizamiento primario en ambos granos. En consecuencia, el deslizamiento ocurrirá casi simultáneamente entre los dos granos adyacentes y la deformación ocurrirá homogéneamente en todo el material, suprimiendo la concentración de tensiones en ciertas fronteras de grano. Asimismo, observan que la fractura se produce por nucleación de grietas en fronteras de gran ángulo.

Lin y Pope [65] clasifican las fronteras de grano en tres tipos: Fuertes, medias y débiles. Demuestran que las fronteras de grano fuertes corresponden a fronteras de grano del tipo $\Sigma 1$ y $\Sigma 3$ ya que encuentran que el número de estas fronteras agrietadas es muy pequeña en relación con el número total de fronteras de este tipo presentes en el material. Además, observan que dichas fronteras no sólo son resistentes a la nucleación de grietas sino que también lo son a su propagación [65,66]. Por el contrario, las fronteras de gran ángulo y en especial las del tipo $\Sigma 15$, $\Sigma 21$ y $\Sigma 29$ son débiles por su tendencia al agrietamiento. Se ha calculado que si la densidad de fronteras de bajo ángulo (fuertes) es superior al 70%, el Ni_3Al es capaz

de presentar una elevada ductilidad. El número de fronteras de grano de bajo ángulo presentes en el material depende de su procesado y de la estequiometría de la aleación [67]. Por ejemplo, en una aleación Ni-23%at.Al colada, el 5% de las fronteras son de bajo ángulo. Esta proporción aumenta hasta al 10% después de ser deformada en frío y recrystalizada, y crece hasta un 30% si se recrystaliza y se deforma en caliente. Nishimura *et al.* [61], en una aleación solidificada unidireccionalmente con un 62% de fronteras de bajo ángulo, logran alargamientos superiores al 30% con independencia de la atmósfera de ensayo.

2.1.1.2. EFECTO DEL BORO

Un descubrimiento importante, que supuso el desarrollo de una gran actividad investigadora en el campo del Ni₃Al, fue el realizado por Aoki e Izumi [68] al observar que pequeñas adiciones de boro eliminaban la fractura intergranular del Ni₃Al a temperatura ambiente. Además, comprobaron que su influencia se manifiesta para un intervalo amplio de concentraciones de boro en solución sólida. Desde entonces se han realizado numerosos estudios para conocer y comprender la influencia del boro. Mediante espectroscopía Auger se ha observado que dicho elemento se sitúa en las fronteras de grano, aunque únicamente en las primeras capas atómicas.

Otro resultado importante es que el boro mejora la ductilidad del intermetálico únicamente cuando se añade a aleaciones con composiciones hipostequiométricas, pero es ineficaz para composiciones estequiométricas o hiperestequiométricas [69]. El papel beneficioso del boro en las aleaciones hipostequiométricas se ha intentado explicar considerando la electronegatividad del elemento que se segrega. Una hipótesis es que los átomos de boro actúen como donadores de electrones y puesto que el material con exceso de níquel tiene una

distribución de carga homogénea en la frontera de grano, ambos efectos actuarían aumentando la cohesión en la frontera y eliminando el fallo intergranular [32,34].

Se han propuesto distintos mecanismos para explicar el efecto del boro, aunque todos ellos pueden englobarse en dos modelos:

- 1) *Modelo de cohesión de la frontera de grano.* Este modelo considera que la segregación de boro en frontera de grano aumenta su cohesión mediante la formación de uniones interatómicas fuertes. Esto hace que la concentración de esfuerzos en las fronteras de grano facilite la deformación plástica y no la propagación frágil de una grieta. Esta mayor cohesión admite niveles de esfuerzos superiores, activando el deslizamiento entre los granos antes de que se alcance la tensión de fractura [69].
- 2) *Modelo de transferencia del deslizamiento.* Este modelo supone que el desorden existente en las fronteras de grano, por la segregación de boro, facilita la movilidad de las dislocaciones en esa región. Debido a ello, la concentración de tensiones generada por apilamientos de dislocaciones en fronteras de grano se relaja plásticamente mediante la emisión de dislocaciones. La menor concentración de tensiones en esas regiones disminuye la tendencia a la fractura frágil intercrystalina [70].

En la revisión de George, White y Horton [71] puede encontrarse una información más amplia sobre ambos modelos.

Recientemente, Chaki [72] ha propuesto un nuevo modelo para tratar de explicar el efecto del boro. Este autor supone que la direccionalidad y rigidez de los enlaces Ni-Al es tan grande que no existe un buen ajuste entre los granos. Por tanto, en las fronteras de grano y en los puntos triples quedan microcavidades que actúan como microgrietas, y que son responsables de su baja ductilidad. Sin embargo, el boro en las aleaciones hipostequiométricas puede formar enlaces

covalentes con el níquel, debilitando la direccionalidad de los enlaces Ni-Al sin necesidad de desordenar el material, con lo que las dislocaciones pueden moverse más fácilmente. Además, los átomos de níquel y aluminio situados en las proximidades de la frontera de grano podrían relajarse con facilidad y cerrar las microcavidades.

Puesto que el comportamiento del intermetálico aleado con el boro es prácticamente independiente de la atmósfera de ensayo, se puede concluir que la mayor parte del efecto beneficioso del boro consiste en suprimir la fragilidad por hidrógeno. Uno de los mecanismos propuestos supone que el boro ocupa posiciones intersticiales en las fronteras de grano y bloquea la penetración del hidrógeno [42]. Esta hipótesis parece confirmarla las distintas difusividades de hidrógeno en una aleación de Ni_3Al aleada con distintas concentraciones de boro [73]. Si el contenido de boro en la aleación es menor que la requerida para llenar todas las vacantes intersticiales en la frontera de grano, la fragilidad ambiental únicamente disminuye un poco. Por el contrario, Lee y White [48] sugieren que el boro más que impedir el transporte del hidrógeno a lo largo de las fronteras de grano retrasa la reacción entre el vapor de agua y el aluminio de la aleación en la superficie. Además, el hecho de que la presencia de boro cambie el modo de fractura de intergranular a transgranular hace suponer que este elemento no sólo elimina la fragilidad ambiental sino que también refuerza la frontera de grano [38,40,41,44,48,58,72].

2.1.1.3. INFLUENCIA DE OTROS ELEMENTOS ALEANTES

Aunque el boro se ha mostrado como el elemento más efectivo para aumentar la ductilidad a temperatura ambiente del Ni_3Al , otros elementos han demostrado ser también beneficiosos [74]. Así, la sustitución de átomos de aluminio por elementos que disminuyan la valencia efectiva y las diferencias de tamaño entre los átomos

constituyentes (como el hierro o el manganeso) producen un aumento de la ductilidad a temperatura ambiente [30]. Esto se ha asociado a que la presencia de estos elementos, en determinadas proporciones, posibilita la aparición de una segunda fase desordenada. El berilio, que también sustituye al aluminio, tiene un pequeño efecto en la supresión de la fragilidad ambiental [23]. Chiba *et al.* [75] distinguen y clasifican a los elementos como γ -estabilizadores y γ' -estabilizadores. Los primeros corresponden a elementos que suelen sustituir al níquel y estabilizar la fase γ desordenada, ya que reducen la energía de ordenación del intermetálico. En general, estos elementos aumentan la ductilidad. Los segundos corresponden a elementos que sustituyen al aluminio y estabilizan la fase γ' . En general, estos elementos fragilizan el intermetálico. Sin embargo, el hafnio y el circonio aumentan algo la ductilidad pero no son capaces de eliminar la fragilidad ambiental.

2.1.2. FRAGILIDAD A TEMPERATURAS INTERMEDIAS

La fragilización a temperaturas intermedias se ha descrito para el Ni_3Al , tanto con adiciones de boro como sin ellas, cuando es ensayado al aire a temperaturas comprendidas entre 773 y 1073 K [76-83]. Sin embargo, se ha comprobado que el material no se comporta frágilmente si se ensaya en vacío [50,80-82]. Este diferente comportamiento según la atmósfera de ensayo está también asociado a un cambio en el modo de fractura de dúctil transgranular en vacío a frágil intergranular al aire. En estos trabajos se sugiere que el agente fragilizante es el oxígeno que penetra a lo largo de las fronteras de grano. La ausencia de este tipo de fragilidad en monocristales ha sido atribuido por Takasugi *et al.* [52] a que el tamaño de los átomos de oxígeno es lo suficientemente grande como para impedir que éstos penetren y difundan intersticialmente a través de la red del Ni_3Al .

Liu y White [77] fueron los primeros en sugerir que la fragilización ocurre por un mecanismo dinámico en el que se combina una alta concentración de tensiones,

elevadas temperaturas y oxígeno gaseoso. La adsorción o absorción del oxígeno en el extremo de la grieta es la que produce el debilitamiento de las uniones atómicas en las fronteras de grano, especialmente de los enlaces Ni-Al o Al-Al, que favorecen la nucleación de microgrietas. Posteriormente, Hippsley y DeVan [84] estudiando el crecimiento de grieta a 873 y 1033 K proponen un nuevo mecanismo en el cual la difusión del oxígeno a lo largo de las fronteras de grano causa la fragilización local suficiente como para que la grieta avance una cierta distancia. Este mecanismo transcurre por las etapas siguientes:

- 1) Formación de grietas en los primeros momentos de la deformación.
- 2) Adsorción de oxígeno en el extremo de la grieta.
- 3) Difusión del oxígeno preferentemente por la frontera de grano y por las regiones con una elevada densidad de dislocaciones (Fig. 2.1.a y 2.1b).
- 4) Propagación de la grieta a lo largo de la frontera de grano y formación de grietas secundarias (Fig. 2.1.c).

La repetición sucesiva de las etapas 2 a 4 conducen finalmente a la fractura prematura y frágil del material. Aunque, en general, la oxidación que se produce es muy pequeña, si ésta tiene lugar, el incremento de volumen que acompaña al crecimiento del óxido podría intensificar el campo de tensiones en el extremo de la grieta y favorecer su propagación.

El comportamiento a estas temperaturas puede mejorarse de diferentes maneras: 1) Liu y Oliver [82] observan que puede reducirse controlando la forma del grano. Así, un material con grano columnar muestra unos alargamientos mucho mayores que un material con una microestructura de granos equiaxiales. Este comportamiento lo asocian a que esta microestructura es capaz de minimizar el valor de la tensión normal y de suprimir la nucleación y propagación de grietas a lo largo de las fronteras de grano. 2) Mediante la adición de ciertos elementos

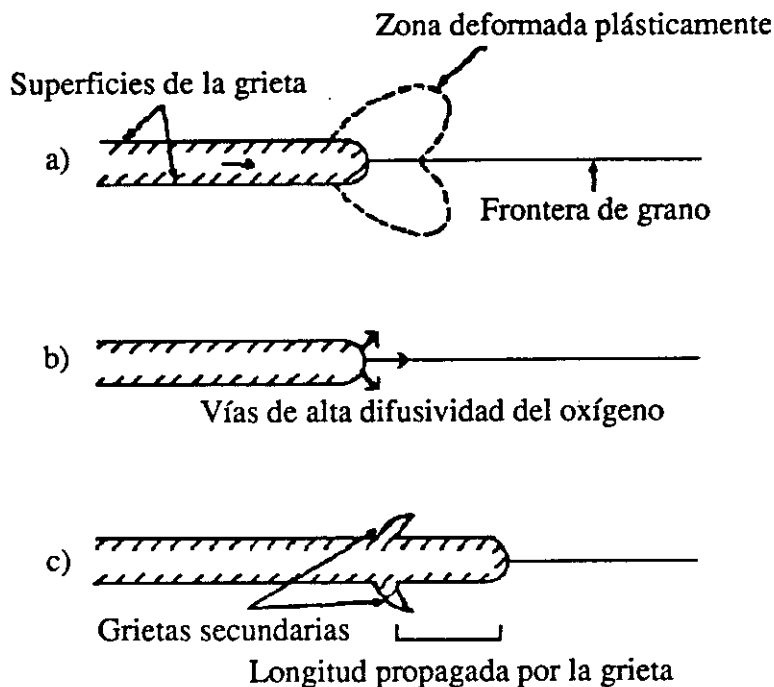


Fig.2.1.- Modelo propuesto para la fragilización a temperaturas intermedias del Ni_3Al [84].

a) La grieta nucleada presenta una zona altamente deformada. b) Difusión del oxígeno por vías de alta difusividad. c) Propagación de la grieta y formación de grietas secundarias.

aleantes. En este sentido, el cromo se ha mostrado como el elemento más beneficioso [26,81,83,85]. El efecto beneficioso del cromo se ha asociado a la rápida formación de una capa protectora de Cr_2O_3 .

2.1.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA

La implantación iónica, como proceso para el tratamiento superficial de los materiales, consiste en la generación y aceleración de iones de alta energía de los elementos que se desean implantar, los cuales se hacen incidir sobre las superficies a ser tratadas en una cámara de vacío. En la figura 2.2 se muestra el esquema de un

implantador iónico. El material a ionizar se introduce en forma gaseosa en la cámara y se bombardea con electrones procedentes de un filamento incandescente. Las colisiones entre éstos y los átomos del gas ionizan estos últimos. Mediante campos magnéticos y eléctricos se confina el plasma y se aumenta el rendimiento de ionización. Mediante otro campo eléctrico se extraen los iones de la cámara. En el codo del sistema un imán desvía los iones de modo que sólo los iones de un tipo y energía dados se desvían 90 grados, mientras que el resto de los iones se separan del haz. El haz resultante se acelera hasta energías de 10 a 500 keV. Antes de que los iones incidan en el blanco, campos eléctricos variables producen un movimiento rápido del haz que produce un tratamiento uniforme de la pieza. Estos iones acelerados penetran en el material con una alta energía que van perdiendo a través de colisiones con los átomos del mismo, y son generalmente detenidos en las primeras 0,5 μm . El perfil de concentración del ión implantado depende de la energía con la que incide, del ángulo de implantación y de la masa atómica del ión y de los elementos del material base. Los espesores de la capa implantada oscilan entre 0,01 y 1 μm . Los iones se distribuyen a lo largo del espesor de la capa implantada siguiendo una curva gaussiana. Las concentraciones máximas alcanzadas por esta técnica pueden llegar a estar entre el 40-50 %at. Las colisiones producidas entre los iones y los átomos genera una región dañada en la superficie del material. Este daño se refiere a las alteraciones producidas en la estructura cristalina del material mediante la generación de defectos como vacantes, dislocaciones, etc. Dependiendo del ión implantado, de los materiales sobre los que se implanta y de las condiciones experimentales, el desorden que se introduce por efecto de la implantación es tal que se puede incluso llegar a generar una capa amorfa en la región más externa del material tratado. Estas alteraciones producidas son, sin duda, las responsables de la variación de propiedades físico-químicas del material.

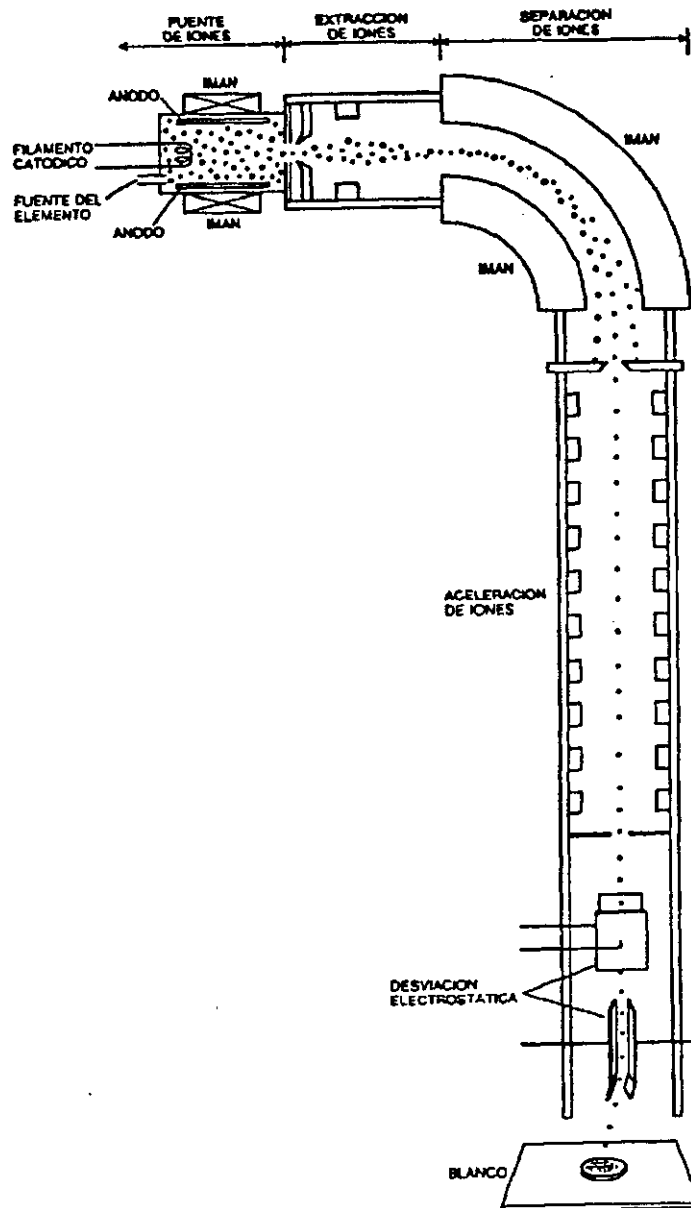


Fig.2.2.- Esquema de un implantador iónico.

Cuando un ión acelerado penetra en un sólido, aquél cede su energía cinética por medio de diferentes procesos:

- 1- A través de choques elásticos con los átomos del blanco. Este es el principal mecanismo de pérdida de energía cuando la velocidad de los iones

incidentes es baja. El ión transmite su energía a los átomos del blanco mediante colisiones elásticas que causan el desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio.

- 2- Por excitación electrónica e ionización de los átomos del blanco. Este es el mecanismo predominante de pérdida de energía para altas velocidades de los iones.
- 3- Emisión de fotones.
- 4- Reacciones nucleares. Este proceso es característico de ciertas combinaciones ión-átomo.

Los dos primeros procesos son los que se producen más habitualmente.

A medida que los iones penetran en el blanco, cada ión incidente desplaza muchos átomos de su posición de equilibrio y éstos, a su vez desplazan a otros átomos. Este proceso se denomina "cascada de colisiones". El tipo más sencillo es el conocido como "cascada lineal" que ocurre cuando la densidad de colisiones es pequeña, de manera que cada choque puede considerarse independiente de los demás. En esa situación, el número de átomos desplazados varía linealmente con la energía total cedida por el ión incidente. Si la densidad de colisiones es alta, el ión cede su energía cinética en un tiempo menor. Esto es lo que ocurre cuando la masa del ión incidente y de los átomos del blanco son altas. Para densidades de colisiones mucho más altas, la distancia promedio entre dos choques sucesivos llega a ser del orden de la distancia interatómica en el cristal y a partir de este momento ya no es aplicable el concepto de cascada lineal. En este caso el ión incidente crea una región muy perturbada a nivel atómico. El volumen donde la densidad de choques es de este tipo, se denomina "cascada de alta densidad o de alta energía" y se caracteriza porque la transferencia de energía al cristal ocurre en un tiempo muy breve, de aproximadamente 10^{-13} - 10^{-12} s. En este caso aparecen

procesos colectivos, donde los choques pierden su independencia y el número de átomos desplazados no es linealmente proporcional a la energía total cedida mediante choques elásticos. A medida que el ión avanza en el interior del blanco, va perdiendo su energía hasta que llega un momento en que no posee la suficiente para provocar más desplazamientos. En este momento, la energía que aún tiene es absorbida por el cristal en forma de calor. Este efecto lo sufren también muchos de los átomos que fueron expulsados de su posición por choques primarios, los debidos al ión incidente, y que, por tanto, tienen la energía aproximada necesaria para crear cascadas térmicas. Como estos átomos son muchos la zona total ocupada por las cascadas térmicas puede equivaler a la ocupada por la cascada de desplazamiento. la propagación de la cascada térmica tarda aproximadamente 10^{-13} s. La cascada térmica total y la de desplazamiento se confunden prácticamente.

Los átomos de una red cristalina bajo la acción de un haz de iones acelerado sufren cambios muy importantes. Algunos átomos son desplazados de sus posiciones de equilibrio desde nudos de la red hacia posiciones intersticiales. La energía almacenada en la cascada de alta energía, se transmite rápidamente al resto del cristal por la conductividad térmica del metal. La temperatura local disminuye en unos 500°C en un tiempo de unos 10^{-11} s. A lo largo de este intervalo se reconstruye gran parte de la red ya que muchos de los átomos desplazados vuelven a situarse en los nudos de la misma, no sin dejar un número apreciable de defectos puntuales, dislocaciones, cavidades, etc. El enfriamiento tan rápido de la cascada de alta energía es la causa de que, en experimentos de implantación de iones, se generen fases metaestables. Si el flujo de iones implantados es muy elevado, se superponen las cascadas debidas a iones diferentes, y el grado de desorden atómico introducido en la red cristalina del metal es muy grande. Este hecho, combinado con el rápido enfriamiento local explica la frecuente aparición de regiones amorfas.

Aunque la profundidad de penetración de los iones implantados es muy pequeña, los estudios realizados indican que la modificación de las propiedades mecánicas de la superficie como son la dureza superficial y resistencia al desgaste y a la fricción es muy significativa. Mediante una adecuada selección del elemento a implantar y de las condiciones experimentales de implantación es posible conseguir las propiedades deseables para la superficie del material. Así, es posible alcanzar una elevada resistencia de la superficie o de una capa muy próxima a ésta, bien creando una capa que actúe como un lubricante sólido, bien subiendo o bajando la actividad química de la superficie, alterando la concentración y distribución espacial de dislocaciones y otros defectos estructurales, o bien generando una fina dispersión de partículas duras. En esta línea se encuentra la carburación, nitruración, etc. También hay algunos estudios sobre la influencia de la implantación en el comportamiento a fatiga aunque realmente son muy escasos. Asimismo, la mejora de propiedades frente a la oxidación y a la corrosión de materiales metálicos por efecto de la implantación iónica está claramente demostrada. Existen diferentes criterios para mejorar este comportamiento. Unos se basan en la implantación de elementos que favorezcan la rápida formación de una capa protectora, Otros criterios se basan en la implantación de elementos que aumenten la plasticidad de las capas de óxidos para evitar su fractura y desprendimiento. Finalmente otro modo de actuar consiste en implantar elementos que reduzcan la velocidad de oxidación del óxido que se forme.

La implantación iónica ofrece diversas ventajas respecto a otros tratamientos superficiales. Se pueden destacar entre ellas la generación de capas delgadas, el poder implantar una amplia variedad de elementos, el que transcurre a bajas temperaturas, el alto grado de reproducibilidad y el poder realizarse en piezas acabadas, ya que no produce variaciones dimensionales. La ausencia de una intercara definida resuelve el problema de la adherencia y el daño causado por la radiación durante la implantación, que podría ser importante a bajas temperaturas,

es rápidamente eliminado a temperaturas intermedias. Las mayores desventajas son la necesidad de trabajar en vacío y de disponer de fuentes capaces de suministrar altas dosis de iones. Esto es lo que hace que el proceso sea caro y se aplique únicamente para aquellos componentes en los que la calidad y la durabilidad son esenciales, no siendo aún rentable su empleo a gran escala.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

Para caracterizar mecánicamente los compactos con distinto tamaño de partícula se han realizado ensayos de dureza Vickers y ensayos de tracción.

Los ensayos de dureza Vickers se llevaron a cabo, sobre muestras pulidas, con una carga de 49 N durante 15 s. Al menos se hicieron 5 indentaciones por probeta.

La mayoría de los ensayos de tracción se realizaron sobre probetas planas obtenidas por electroerosión. Las dimensiones de la probeta utilizada son de 3 mm de radio de curvatura (r_c), una longitud inicial de ensayo de 6 mm y una sección de 8 mm². Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina INSTRON modelo 1362 al aire, a temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente y 1273 K, a una velocidad inicial de deformación de $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Para comprobar el efecto de la geometría de la probeta en las propiedades en tracción se ensayaron a las distintas temperaturas probetas con radios de curvatura 2, 3 y 6,5 mm, cuyas dimensiones se muestran en la figura 2.3. Los ensayos se realizaron sobre material con tamaño de partícula comprendido entre 100 y 200 μm , consolidado a 1373 K y a una velocidad de deformación de $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Para conocer la influencia de la velocidad de deformación en el comportamiento a tracción a temperaturas intermedias se realizaron ensayos a

velocidades de deformación de $7,6 \cdot 10^{-1}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-4}$ y $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Este estudio se realizó sobre el material consolidado a 1473K con tamaños de partícula de 50-100 y 100-200 μm , empleando probetas de $r_c=3 \text{ mm}$. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, 623 y 773 K.

La modificación superficial del material mediante implantación iónica se realizó en el Implantador de Iones de la Asociación de la Industria Navarra en

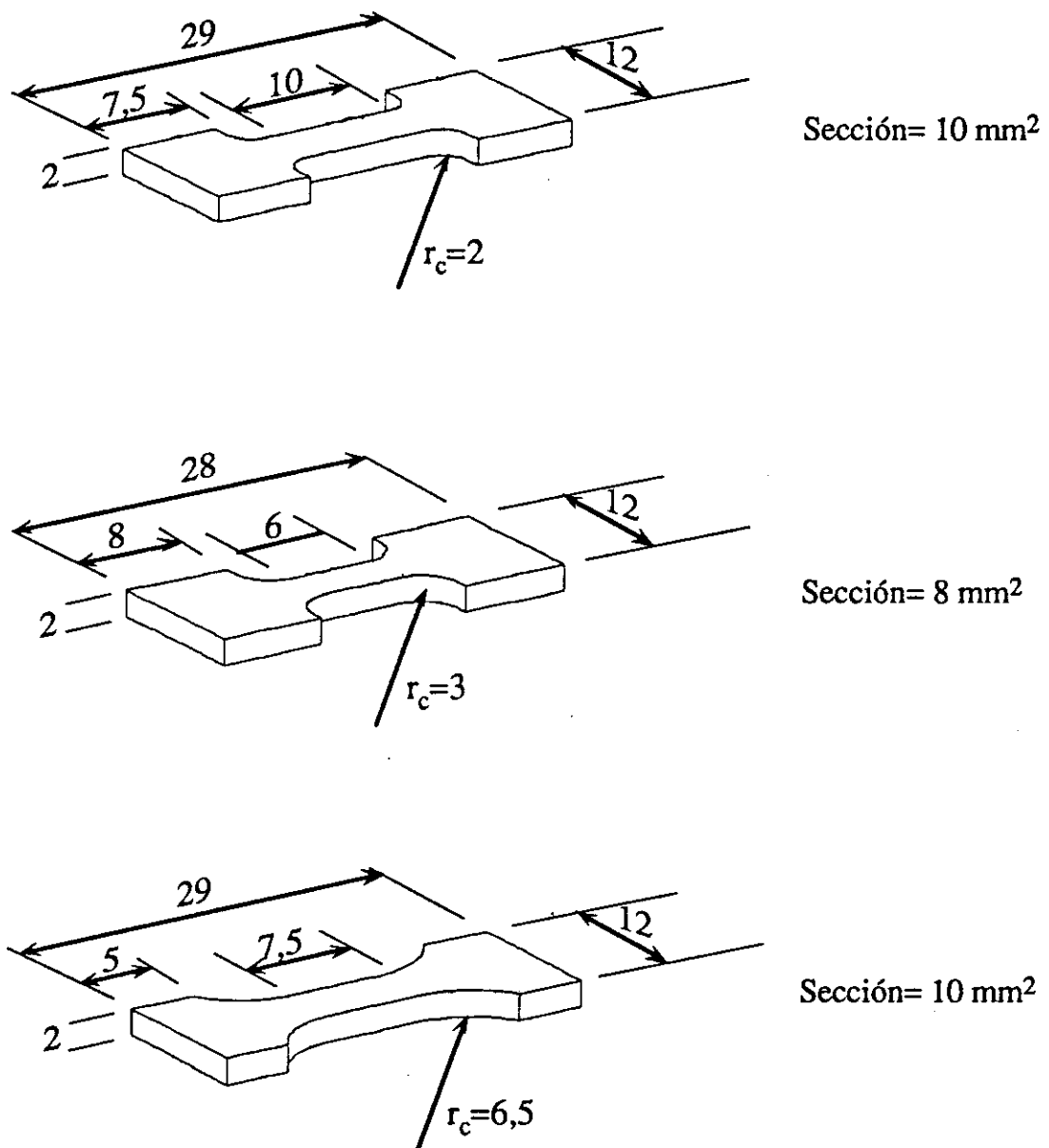


Fig.2.3.- Dimensiones de los distintos tipos de muestra empleadas.

Pamplona. El proceso se realizó, en probetas pulidas por las dos caras, en compactos de diferente tamaño de partícula. Se implantaron tres iones, aluminio, cromo y cerio. El cerio se implantó a partir de cerio metálico, el cromo de óxido de cromo y el aluminio de cloruro de aluminio y aluminio metálico.

Previamente a la implantación se emplearon programas de simulación para optimizar los parámetros del proceso. El primer programa (TRIM) permite deducir la profundidad de la capa implantada y el número de átomos expulsados por cada ión incidente (razón de sputtering) en función de la energía del ión incidente. El segundo (PROFILE CODE) proporciona la distribución real de los iones y las dosis de saturación. En la tabla 2.1 se recogen los datos obtenidos de las simulaciones y en la tabla 2.2 se presentan los parámetros reales utilizados en la implantación. Para evaluar el efecto de la implantación en las propiedades mecánicas del material se efectuaron medidas de microdureza Knoop, tanto en el material implantado como sin implantar, para compactos de 100-200 μm consolidados a 1373 K. La microdureza Knoop emplea como penetrador una pirámide de diamante de base romboédrica, que produce una huella con una relación entre la diagonal mayor y la menor de aproximadamente 7 a 1. La dureza Knoop se calcula según la expresión:

$$HK = \frac{P}{A} = \frac{P}{CL^2}$$

siendo P la carga aplicada, A el área de la huella en mm^2 , L la longitud de la diagonal mayor en mm y C una constante, con valor 0.07028, que relaciona el área de la huella con el cuadrado de la longitud de la diagonal mayor. La carga empleada fue de 0,1 N.

Asimismo, se estudió el comportamiento en tracción de los materiales modificados superficialmente. Los parámetros utilizados en el ensayo tales como velocidad de deformación, temperatura y tipo de probeta fueron similares a los seleccionados para los estudios anteriores.

Tabla 2.1.- Valores obtenidos de los programas de simulación.

Ión	Energía (keV)	Espesor de la capa implantada (nm)	Átomos expulsados por ión	Dosis de saturación (iones/cm ²)
Al	80	~50	2,62	3·10 ¹⁷
Cr	80	~25	4,23	8·10 ¹⁶
Ce	70	~15	8,24	3·10 ¹⁶

Tabla 2.2.- Condiciones experimentales empleadas en la implantación iónica.

Ión	Energía (keV)	Dosis nominal (iones/cm ²)
Al	80	1·10 ¹⁷
Cr	80	8·10 ¹⁶
Ce	70	4·10 ¹⁶

El análisis fractográfico de las muestras ensayadas se realizó mediante observación con microscopio óptico (MO) y electrónico de barrido (MEB).

La caracterización de la capa implantada se realizó mediante espectroscopía electrónica Auger (AES), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (ESCA) y difracción de rayos-X en ángulo rasante realizado en un difractómetro Siemens con rendija colimadora. Los parámetros experimentales utilizados para la espectroscopía Auger fueron: energía de los electrones incidentes de 5 keV, 100 µm de diámetro del haz e incidencia normal. El análisis en profundidad de los diferentes elementos implantados se efectuó utilizando un haz de iones argón de 2 keV. En todos los casos se empleó una intensidad de corriente de 40 nA y el área barrida fue de 2mm².

2.3. RESULTADOS

2.3.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL MATERIAL CONSOLIDADO

En la tabla 2.3 se presentan los resultados de dureza Vickers en función del tamaño de partícula del compacto. La dureza más alta corresponde a los compactos con tamaños de partícula más finos. Los materiales de 50-100 y 100-200 μm presentan resultados similares.

Tabla 2.3.- Valores de dureza según el tamaño de partícula del material consolidado a 1373 K.

Tamaño de partícula (μm)	Dureza Vickers
<25	251 \pm 0
25-50	242 \pm 5
50-100	218 \pm 5
100-200	213 \pm 3

Con respecto al comportamiento en tracción, en la figura 2.4 se representan las curvas σ - ϵ para el material de <25 μm consolidado a 1373 K y ensayado a distintas temperaturas. Como es habitual en un compuesto intermetálico con estructura $L1_2$, el límite elástico aumenta con la temperatura de ensayo hasta alcanzar un máximo a aproximadamente 623 K. Sin embargo, ello va acompañado de la disminución de la ductilidad de tal forma que a 623 K el material apenas se deforma plásticamente. Es interesante resaltar que a estas temperaturas, relativamente bajas, la deformación plástica del material va acompañada de un alto grado de endurecimiento que se mantiene hasta la rotura del material. En el

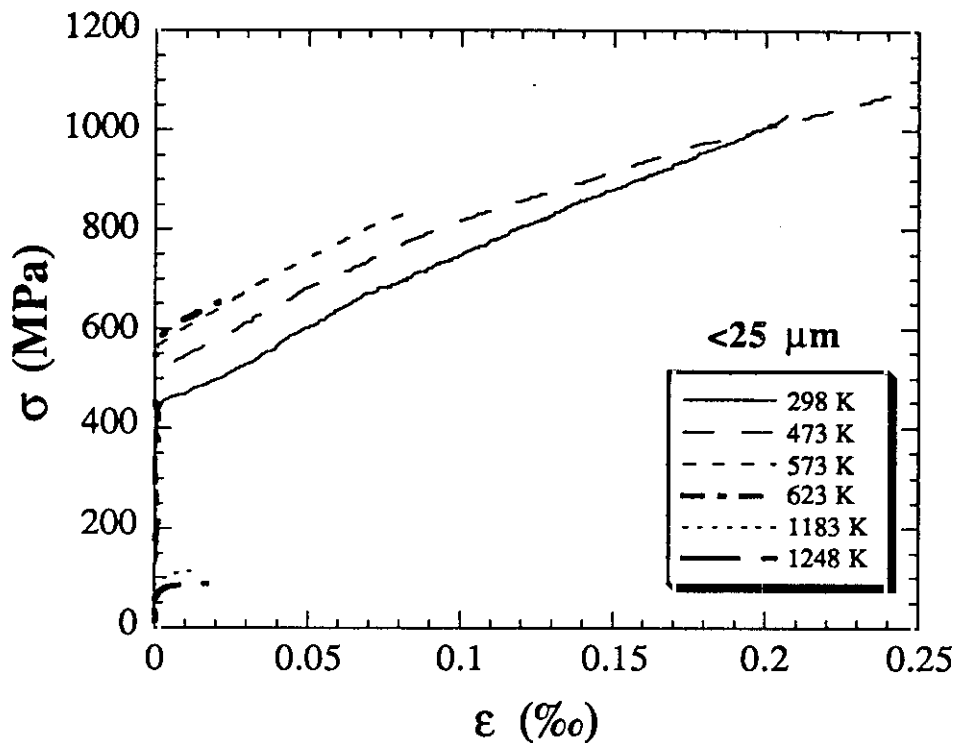


Fig.2.4.- Curvas σ - ϵ del material $< 25 \mu\text{m}$ consolidado a 1373 K a distintas temperaturas de ensayo.

intervalo 673-1183 K el material se comporta de un modo muy frágil y rompe en la región elástica. Esta es la razón de que no aparezcan las curvas σ - ϵ en este intervalo en la figura 2.4. A temperaturas superiores a 1183 K el material recupera una cierta plasticidad a costa de rebajar considerablemente el límite elástico.

En la figura 2.5 se presentan los valores del límite elástico, resistencia a la tracción y alargamiento a rotura en función de la temperatura de ensayo, para los materiales con distinto tamaño de partícula consolidados a 1373 K. En esta figura tampoco se han representado los valores correspondientes al intervalo de temperaturas comprendido entre 673 y 1173 K, al romper el material en la región elástica. El análisis de la figura 2.5 demuestra que las propiedades mecánicas dependen esencialmente del tamaño de partícula. Como regla general, las propiedades mecánicas son mejores a medida que disminuye el tamaño de partícula. Las mayores diferencias en propiedades mecánicas se observan entre el material de

tamaño de partícula de $<25\ \mu\text{m}$ y el resto, especialmente a temperatura ambiente. Sin embargo, al aumentar la temperatura de ensayo hasta 673 K, las diferencias se hacen más pequeñas. En el intervalo de temperaturas altas (superiores a 1173 K) el límite elástico, la resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura disminuyen hasta valores muy bajos, haciéndose prácticamente independientes del tamaño de partícula.

Asimismo, y con el fin de conocer la influencia de la temperatura de consolidación en las propiedades mecánicas del intermetálico, se caracterizaron mediante ensayos de tracción materiales de 50-100 y 100-200 μm de tamaño de partícula consolidados a 1473 K. El comportamiento es análogo al del material consolidado a 1373 K como se puede observar en la tabla 2.4. El límite elástico para ambos tamaños de partícula es similar, aunque la resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura son ligeramente mayores para el material con menor diámetro de partícula. Más interesante es comparar como varían las propiedades mecánicas con la temperatura de compactación, para una misma fracción de tamaños de partícula. En la figura 2.6, se representan las propiedades en tracción del material de 100-200 μm compactado a 1373 y 1473 K en función de la temperatura de ensayo. En general, las propiedades del material compactado a 1373 K son ligeramente superiores a las del consolidado a 1473 K, posiblemente debido a que tenga un tamaño de grano algo menor. Las propiedades mecánicas son parecidas para ambas temperaturas de consolidación y únicamente se observan pequeñas diferencias en la resistencia a la tracción y en el alargamiento a rotura.

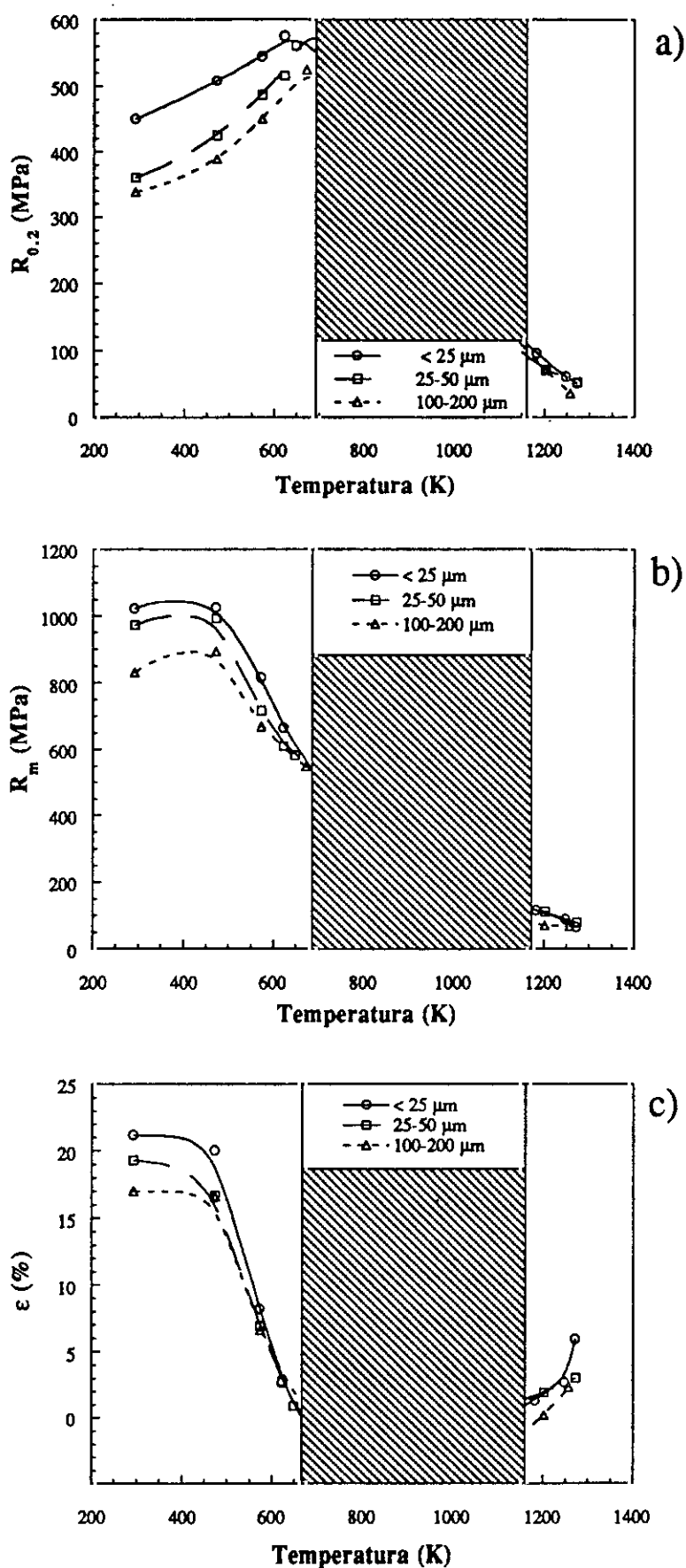
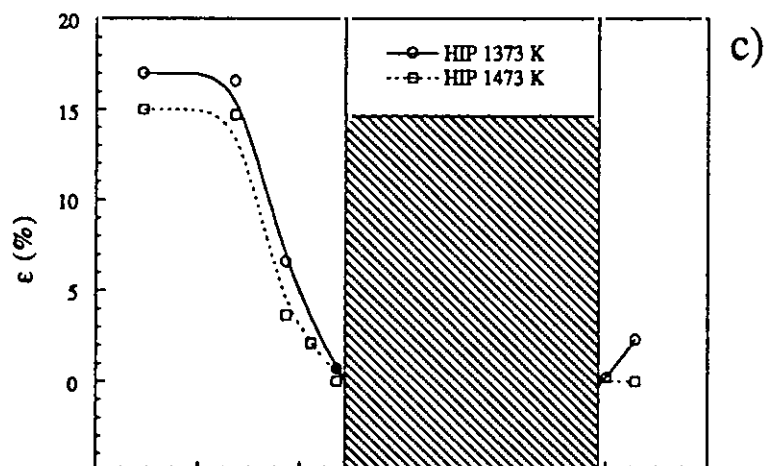
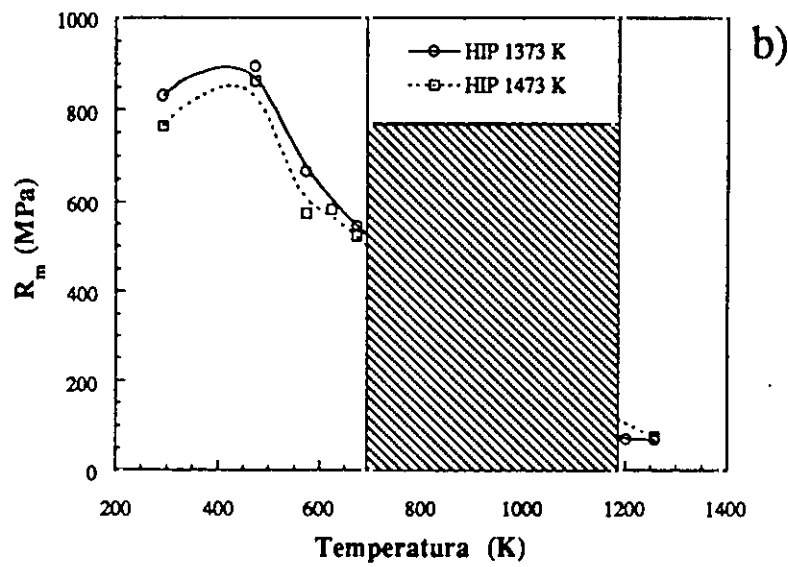
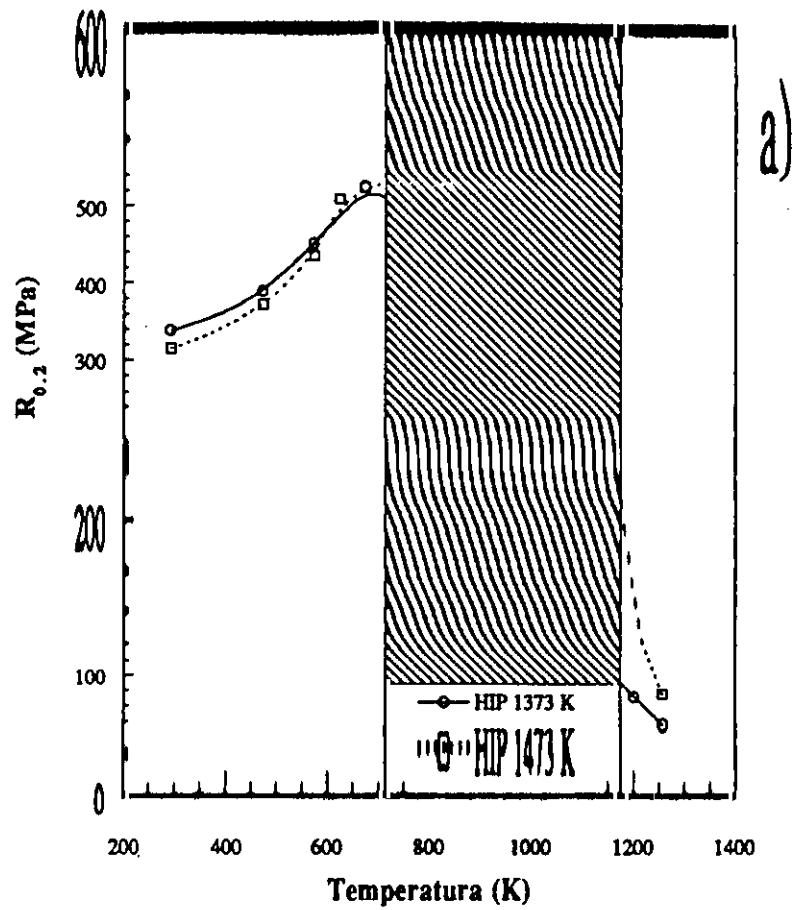


Fig.2.5.- Propiedades de los compactos con distinto tamaño de partícula consolidados a 1373 K. a) Límite elástico. b) Resistencia a la tracción. c) Alargamiento a rotura.

Tabla 2.4.- Propiedades mecánicas del material de 50-100 y 100-200 μm consolidado a 1473 K.

Material	T _{ensayo} (K)	R _{0.2} (MPa)	R _m (MPa)	ϵ (%)
50-100 μm	298	318	1014	23
50-100 μm	473	382	1041	21,7
50-100 μm	673	466	517	0,93
50-100 μm	1253	84	102	1,5
100-200 μm	298	318	774	15,5
100-200 μm	473	372	863	14,7
100-200 μm	573	435	575	3,7
100-200 μm	623	509	583	2,1
100-200 μm	673	524	524	0,2
100-200 μm	1258	75	75	0,2

El modo de fractura de los materiales consolidados a 1373 y 1473 K es semejante, independientemente del tamaño de partícula. Macroscópicamente, la fractura es frágil y sin estricción. La observación al MO de las superficies de las probetas ensayadas muestra la presencia de un gran número de grietas interparticulares, perpendiculares a la dirección del esfuerzo. Aisladamente también aparecen grietas intergranulares. Para el material con el mismo tamaño de partícula la densidad de grietas disminuye al aumentar la temperatura de ensayo, especialmente a temperaturas superiores a 473 K (Fig. 2.7) o, lo que es lo mismo, a medida que el material se vuelve más frágil. Por otro lado, si se comparan materiales con distintos tamaños de partícula, se comprueba que la densidad de grietas aumenta al disminuir el tamaño de partícula. La observación de las secciones transversales pulidas de las muestras ensayadas indica que la mayor parte de las grietas son superficiales, ya que éstas se presentan como pequeñas fisuras de escasa longitud. Esto permite suponer que la nucleación de grietas está más favorecida que su propagación a través del material.



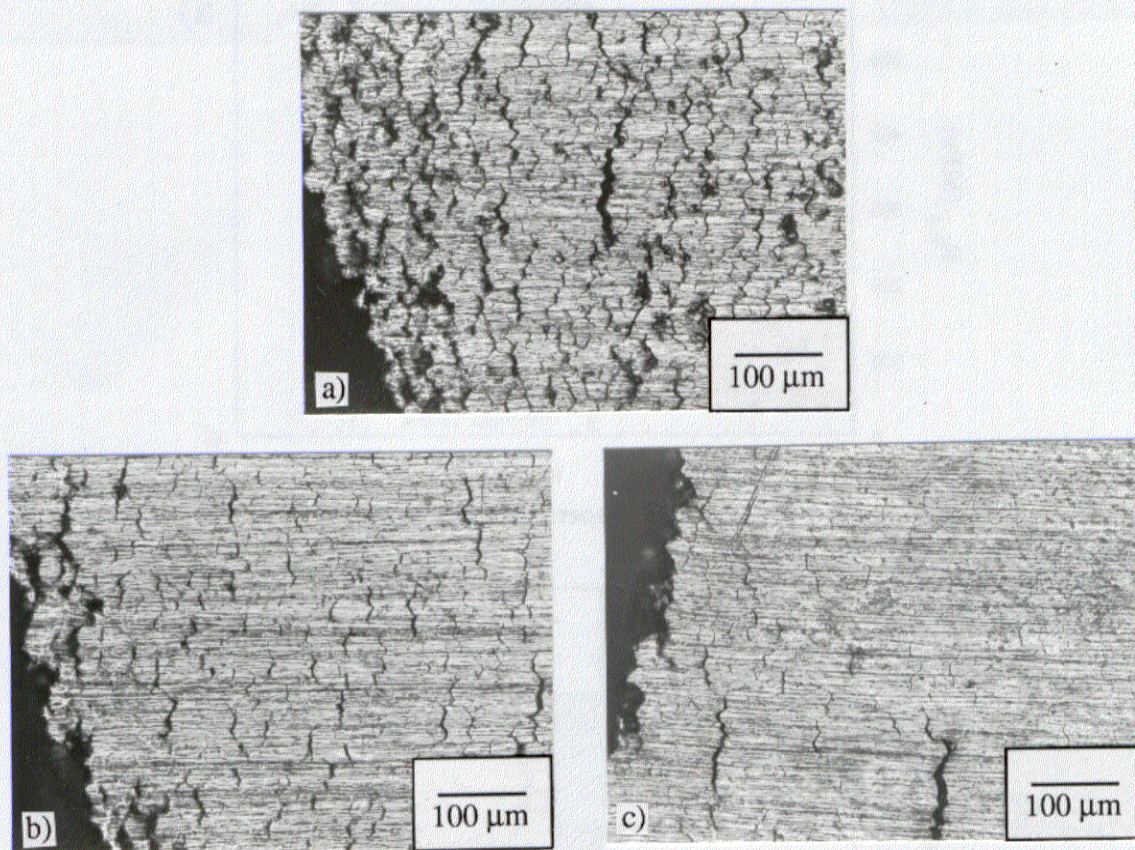


Fig.2.7.- Densidad de grietas en la zona adyacente a la superficie de fractura. Material de 25-50 μm consolidado a 1373 K y ensayado a distintas temperaturas. a) 473 K. b) 573 K. c) 648 K.

La observación al MEB de las superficies de fractura de probetas ensayadas a cualquier temperatura muestra la naturaleza interparticular de la rotura independientemente de la temperatura de consolidación. No obstante, en las muestras ensayadas a temperaturas superiores a 1173 K se observan capas de óxidos en la superficie de fractura, formadas durante el enfriamiento, que impiden la observación de detalles relevantes de la fractura. En la figura 2.8 se observa que una gran parte de las partículas retienen su propia identidad después de la fractura. A superiores aumentos se encuentran, aunque en número mucho más reducido, regiones con fractura intergranular y/o transgranular. En este último caso, la presencia de microcavidades y granos con bandas de deslizamiento son indicativas de la gran deformación plástica en esas zonas (Fig. 2.9).

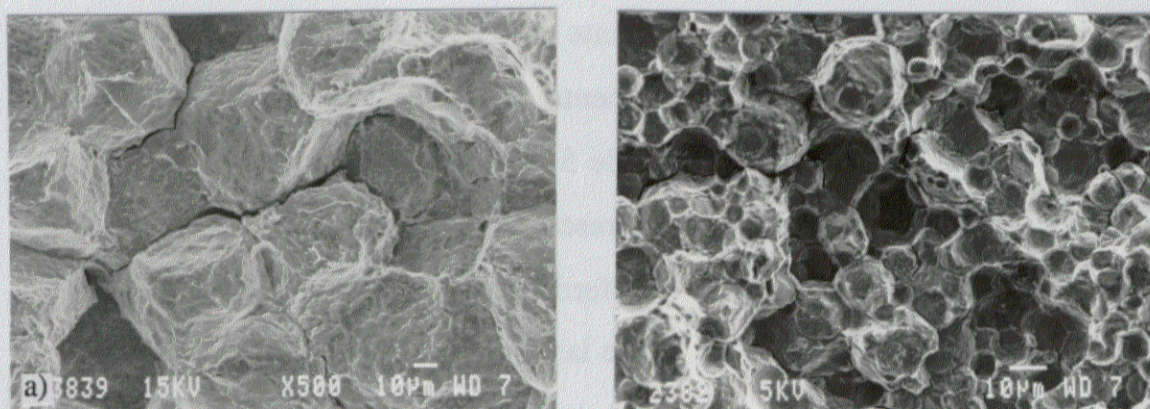


Fig.2.8.- Superficies de fractura en las que se observa el carácter interparticular de la fractura. a) 50-100 μm consolidado a 1373 K y ensayado a 298 K. b) < 25 μm consolidado a 1373 K y ensayado a 773 K.

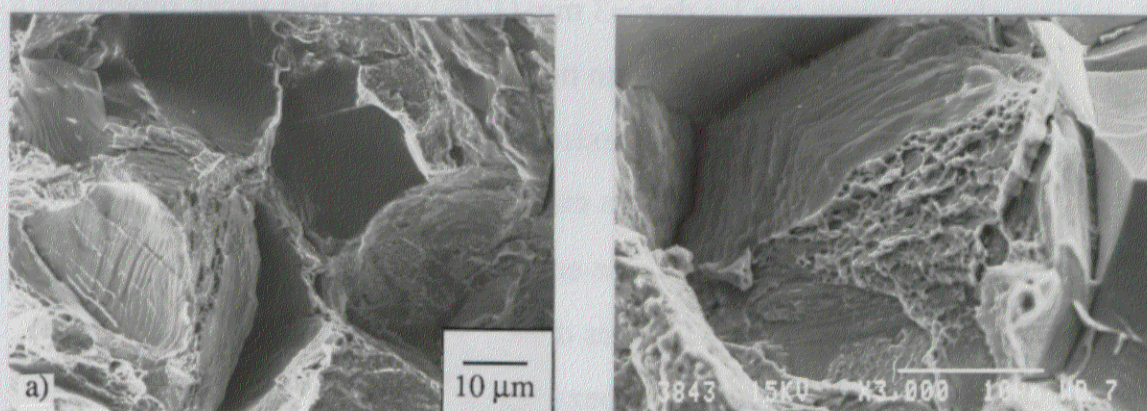


Fig.2.9.- a) Región de fractura intergranular. Material de 100-200 μm consolidado a 1473 K y ensayado a 298 K. b) Región de fractura transgranular. Material de 50-100 μm consolidado a 1373 K y ensayado a 298 K.

2.3.2. INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA DE LA PROBETA

El examen visual de las muestras ensayadas pone de manifiesto que en algunos casos la deformación penetra en la zona de las cabezas de las probetas. Este fenómeno se hace más patente cuanto mayor es la deformación plástica, es

decir, a temperatura ambiente y a 473 K. Para dilucidar la influencia del radio de curvatura en las propiedades en tracción, se ensayaron muestras con radios de 2 y 6,5 mm. El alargamiento se midió mediante dos procedimientos: i) A partir de la curva carga-posición, registrada directamente del ensayo y ii) Con dos grupos de marcas, con una separación entre ellas de 5 mm, dibujadas en la cabeza y en la longitud útil de ensayo. La figura 2.10 representa el límite elástico, la resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura a diferentes temperaturas, para los distintos radios de curvatura, calculados a partir de las curvas σ - ϵ . Como era de esperar, el límite elástico es prácticamente independiente del radio de curvatura. Sin embargo, la resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura sí que presentan grandes diferencias siendo mayores al incrementar el r_c de la probeta.

Así, a temperatura ambiente y a 473 K las muestras con $r_c=6,5$ mm alargan un 20%, valores algo mayores que las de $r_c=3$ mm (17%) y casi tres veces superiores a las de $r_c=2$ mm (8%). Este comportamiento tiende a igualarse al subir la temperatura y ya a 673 K el material se fragiliza, no existiendo influencia del r_c . En la tabla 2.5 se comparan la deformación medida en la curva σ - ϵ y la calculada por la distancia entre marcas en la cabeza y en la zona de ensayo de la muestra. Las muestras con $r_c=2$ mm son las que presentan los valores de alargamiento a rotura menores, pero la deformación no llega a la zona de cabezas. Sin embargo, cuando r_c aumenta el grado de deformación es mayor en la zona de ensayo, pero también aumenta el grado de deformación en la zona de cabezas. El que la deformación se extienda a la zona de cabezas explica las grandes diferencias en resistencia a la tracción y alargamiento a rotura que se observan en la figura 2.10. En la figura 2.11 se representa para cada geometría de probeta las zonas hasta las que se extiende la deformación plástica.

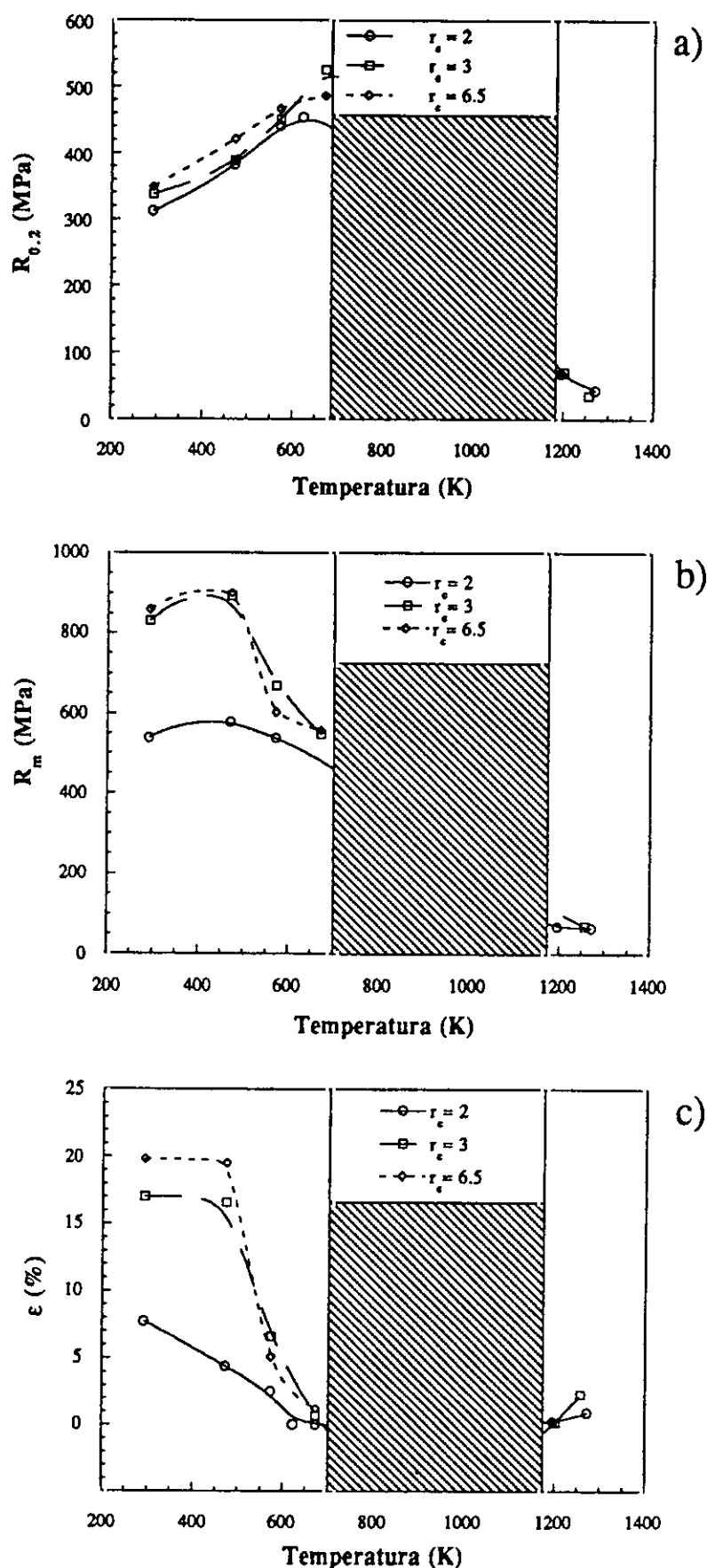


Fig.2.10.- Propiedades del material de 100-200 μm en muestras con $r_c=2$, $r_c=3$ y $r_c=6,5$ mm.

a) Límite elástico. b) Resistencia a la tracción c) Alargamiento a rotura.

Tabla 2.5.- Valores del alargamiento a rotura (ϵ) y de la resistencia a la tracción (σ) en función del radio de curvatura (r_c). El alargamiento a rotura se midió en la cabeza (ϵ_c), en la longitud de ensayo útil (ϵ_l) y en la curva σ - ϵ (ϵ).

r_c (mm)	ϵ_c (%)	ϵ_l (%)	ϵ (%)	σ (MPa)
2	0	5	6	506
3	1	9	15	757
6,5	2,5	11	22	947

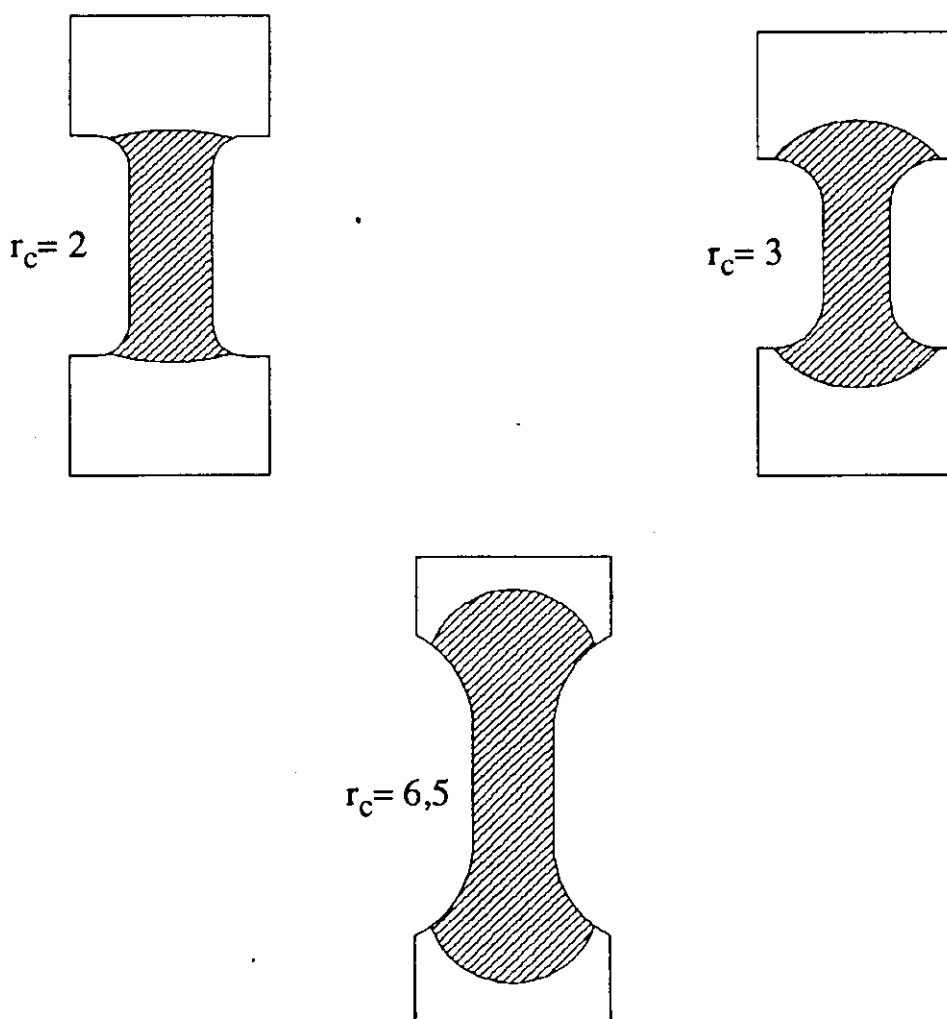


Fig.2.11.- Esquema de la penetración en cabezas de la deformación en las probetas con distintos r_c .

2.3.3. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN EN LA FRAGILIDAD A TEMPERATURAS INTERMEDIAS

Como se muestra en las figuras 2.5 y 2.6 el material a 573 K experimenta una disminución en su ductilidad. Esta reducción se ha asociado a un problema de fragilización dinámica producida por penetración de oxígeno. En la figura 2.12 se representan los valores del alargamiento a rotura alcanzados en ensayos de tracción a diferentes velocidades de deformación para el material consolidado a 1473 K de 50-100 μm . También, se puede observar que tanto a 623 como a 773 K el alargamiento es muy dependiente de la velocidad de deformación. Por otro lado, mientras que el material es completamente frágil a 773 K a bajas velocidades, a altas velocidades retiene una cierta ductilidad que es mayor al aumentar la velocidad de deformación. En la figura 2.13 se representan las curvas carga-posición a 623 K del

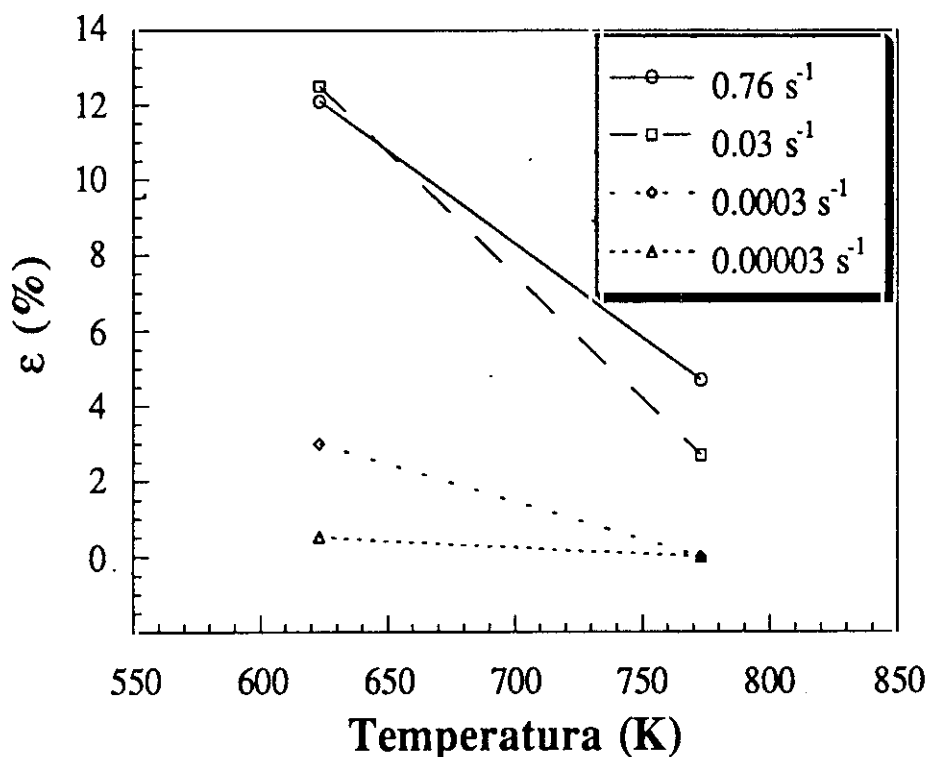


Fig.2.12.- Alargamientos a rotura alcanzados en ensayos de tracción a 623 y 773 K, a distintas velocidades de deformación. Material de 50-100 μm consolidado a 1473 K.

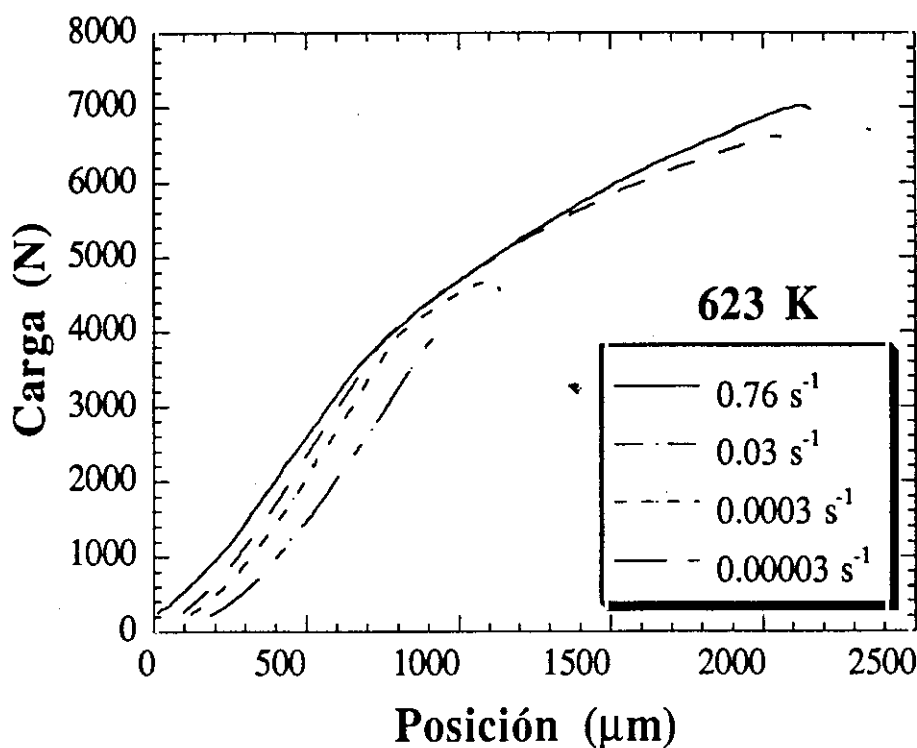


Fig.2.13.- Curvas carga-posición del material de 50-100 μm consolidado a 1473 K, ensayado al aire a diferentes velocidades de deformación a 623 K.

material de 50-100 μm ensayado a diferentes velocidades de deformación y en la figura 2.14 se comparan el límite elástico, la resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura calculados de estas curvas. Mientras que el límite elástico permanece invariable con la velocidad de deformación, la resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura dependen significativamente del valor que ésta tome. Así, a altas velocidades, $7,6 \cdot 10^{-1}$ y $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, se obtienen alargamientos del 12%, que a bajas velocidades se reducen considerablemente, ~1% para $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Otro hecho a destacar es que el endurecimiento por deformación es mayor al aumentar la velocidad de deformación (Fig. 2.13).

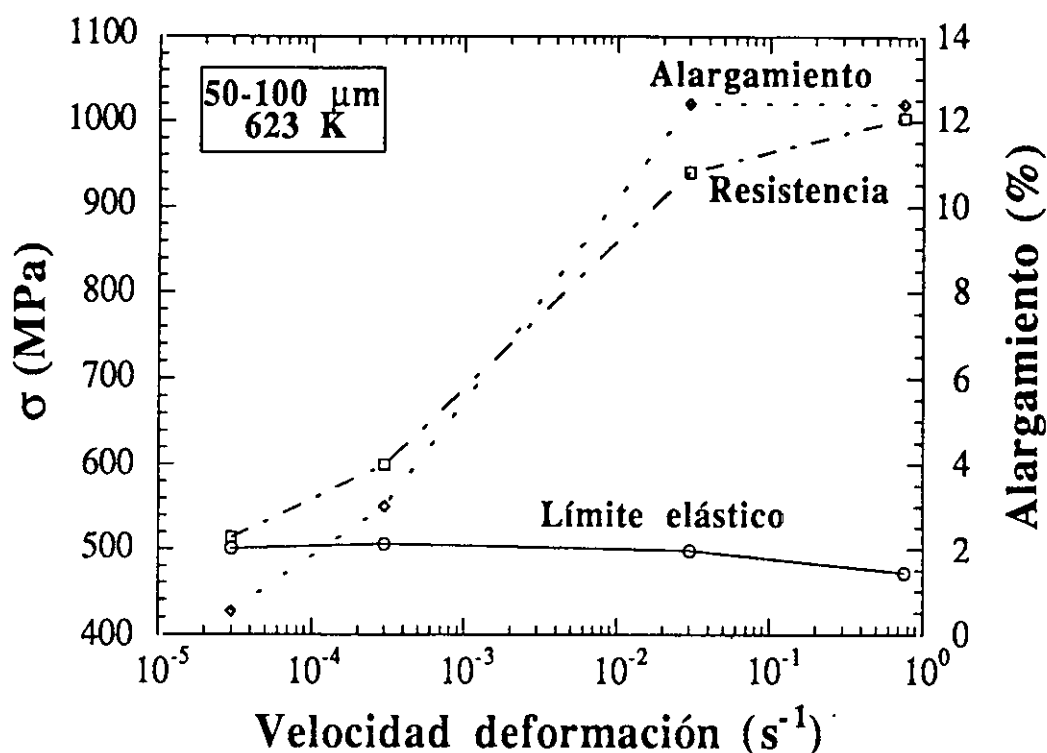


Fig.2.14.- Límite elástico, resistencia a la tracción y alargamiento a rotura a distintas velocidades de deformación a 623 K. Material de 50-100 μm consolidado a 1473 K.

Resultados parecidos se encuentran para el material de 100-200 μm consolidado a 1473 K, si bien los alargamientos a rotura son menores que para el material de 50-100 μm (Fig. 2.15). A altas velocidades de deformación el alargamiento disminuye desde un 5% a 623 K a un 1% a 773 K. Sin embargo, a bajas velocidades el material a 623 K ya presenta alargamientos muy pequeños (1%) y se vuelve frágil a partir de 698 K.

Macroscópicamente, en todos los casos, la fractura es frágil ya que la superficie de fractura es perpendicular al eje de tracción. La observación al MO y MEB de la superficie de las muestras revela la presencia de numerosas grietas superficiales normales a la dirección de ensayo cuya densidad disminuye a medida que disminuye el alargamiento a rotura, o lo que es lo mismo, disminuye al disminuir la velocidad de deformación (Fig. 2.16).

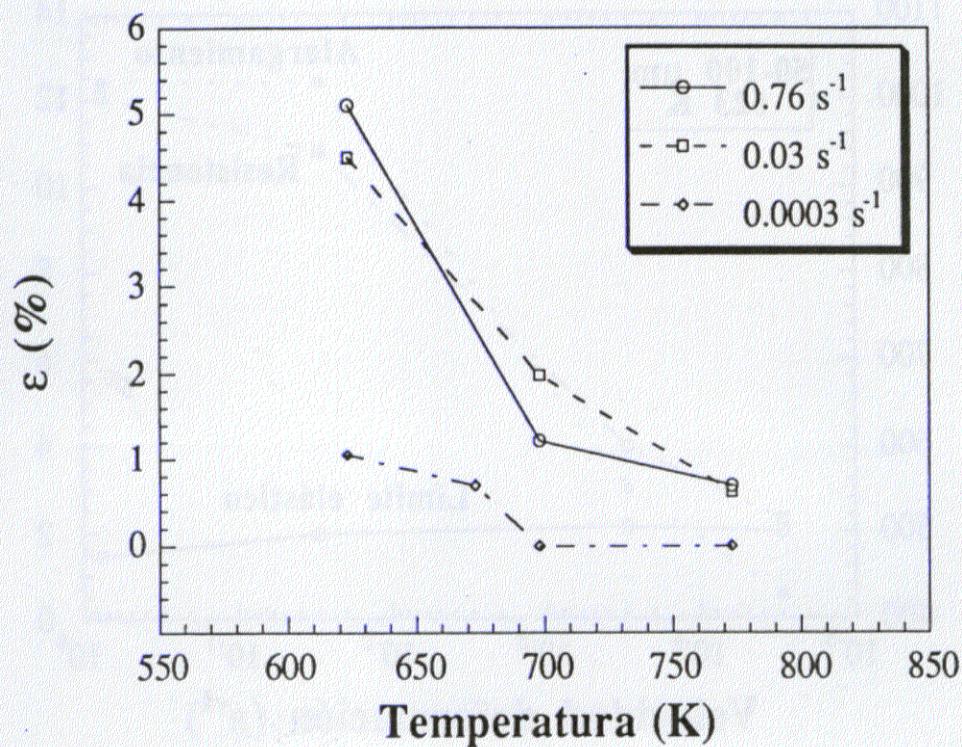


Fig.2.15.- Alargamientos alcanzados en función de la temperatura y velocidad de deformación. Material de 100-200 μm consolidado a 1473 K.

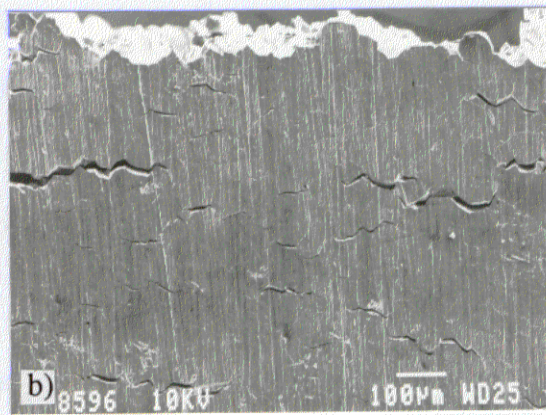
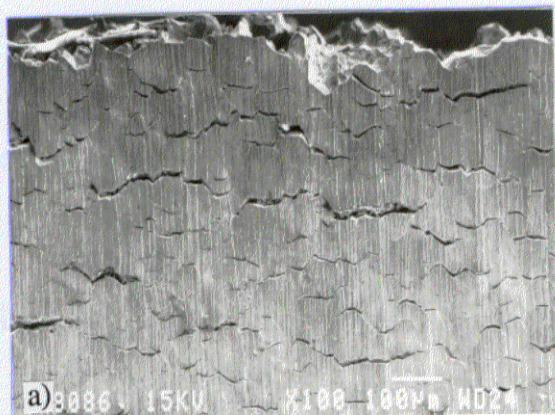


Fig.2.16.- Grietas superficiales en muestras de 50-100 μm ensayadas hasta rotura. a) Ensayo a 623 K y $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. b) Ensayo a 623 K y $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Independientemente de la temperatura de ensayo y de la velocidad de deformación, la superficie de fractura indica que el fallo es siempre interparticular (Fig. 2.17). No obstante, a mayores aumentos se observan regiones en que la fractura es intergranular o transgranular (Fig. 2.18). El carácter transgranular de la fractura viene dado por la presencia de cúpulas y facetas de clivaje, que son más numerosas conforme aumenta la velocidad de deformación (Fig. 2.19).

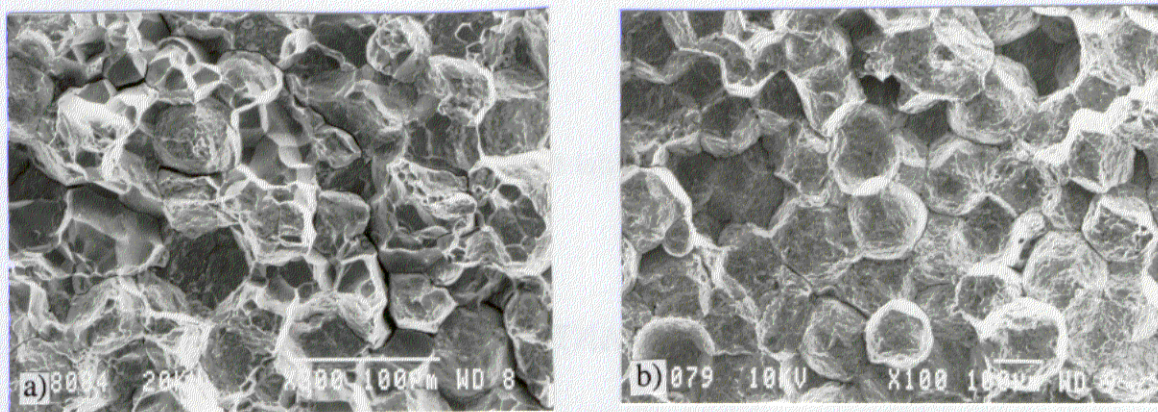


Fig.2.17.- Superficies de fractura de muestras ensayadas a 623 K y $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ en las que se aprecia que el fallo es interparticular. a) 50-100 μm . b) 100-200 μm .

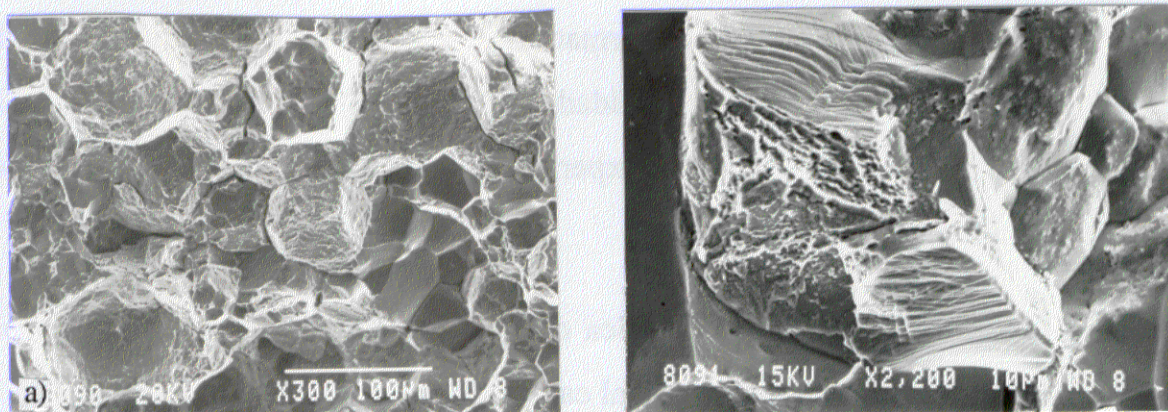


Fig.2.18.- Compacto de 50-100 μm ensayado a 623 K y $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. a) Región con fractura intergranular. b) Zona con fractura transgranular.



Fig.2.19.- Superficie de fractura del material de 50-100 μm ensayado a 773 K y $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.3.4 INFLUENCIA DE LA IMPLANTACIÓN IÓNICA

Previamente a la caracterización mecánica de los materiales implantados se procedió a estudiar la distribución de los diferentes elementos implantados mediante AES. En la figura 2.20 se muestran el análisis en profundidad tanto del intermetálico sin implantar, o material de referencia, como de los materiales implantados. Estos perfiles que representan la intensidad pico-pico frente al tiempo de bombardeo, proporcionan una información similar a la proporcionada en una representación concentración-profundidad. Esta última, sin embargo, requeriría hacer una conversión de los datos experimentales para lo que sería necesario disponer de los patrones adecuados.

El análisis de la figura 2.20 indica que en todos los casos se observan los perfiles correspondientes al oxígeno y al carbono.

En el material sin implantar los perfiles del carbono y oxígeno decaen simultáneamente tras 15 minutos de bombardeo, tiempo a partir del cual empieza a

detectarse la señal del níquel y aluminio, que alcanzan un valor estable después de 20 minutos de bombardeo. La presencia de carbono se puede asociar a un fenómeno de contaminación superficial y la de oxígeno a una capa fina de alúmina.

El material implantado con aluminio presenta un perfil de oxígeno con dos picos, el primero de los cuales está desplazado hacia tiempos de bombardeo superiores con respecto al de carbono. Además, la señal de oxígeno presenta un valor estable hasta tiempos del orden de 130 minutos de bombardeo, momento en el que empieza a decaer. Como la señal del níquel mas la del aluminio experimenta un aumento con el tiempo de bombardeo mientras que la del níquel se mantiene prácticamente constante, se puede interpretar que hay una capa de alúmina más gruesa que en el resto de los materiales, seguida de una región enriquecida en aluminio. La ausencia de estabilidad en el perfil del aluminio indica que este ión está aún presente en una profundidad equivalente a 180 minutos de bombardeo.

En el caso del material implantado con cerio los máximos correspondientes a las señales de cerio y oxígeno coinciden, lo que permite suponer que el cerio está como óxido en las primeras capas. La presencia de un hombro en el perfil del cerio para tiempos más largos (30 minutos) muestra que el cerio se encuentra en estado metálico hasta una profundidad relativamente pequeña (60 minutos) a partir de la cual la señal es nula.

En el material implantado con cromo, la observación del perfil de oxígeno y la disminución progresiva de la señal de carbono pueden estar asociadas a la presencia de unas primeras capas de alúmina seguidas de un carburo de cromo. El cromo parece estar situado tras estas capas ya que el máximo en la curva de cromo aparece tras un bombardeo de 60 minutos, decayendo a continuación hasta anularse completamente después de 90 minutos.

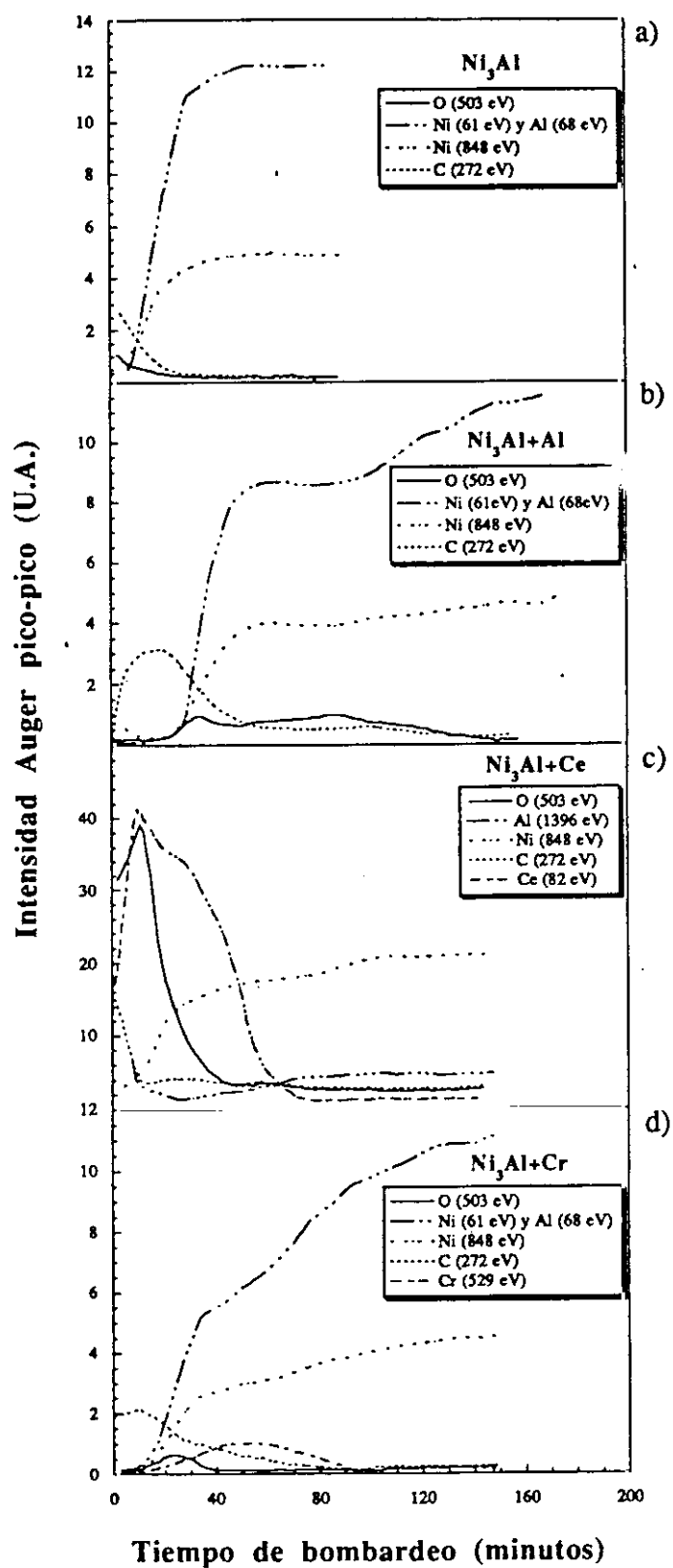


Fig.2.20.- Perfiles de profundidad obtenidos por AES. a) Ni_3Al . b) $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{Al}$. c) $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{Ce}$. d) $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{Cr}$

El análisis con ESCA de los materiales demuestra que en la superficie de todos ellos, el aluminio se encuentra en la forma de alúmina, ya que todos los espectros mostraron el pico Al2p a una energía de 74,5 eV que corresponde al estado oxidado del aluminio. Además, en el caso del material implantado con cerio la presencia del pico Ce3d_{5/2} a 881,8 eV demuestra que éste también se encuentra en la forma oxidada. Sin embargo, el pico del Ni2p_{3/2} correspondiente al níquel metálico (material base) comenzó a detectarse tras realizar un bombardeo con argón.

Con el fin de conocer cómo modifican los iones implantados las propiedades mecánicas del intermetálico se realizaron medidas de microdureza Knoop sobre materiales de tamaño de partícula 100-200 µm. Se empleó una carga de 0,1 N con el fin de minimizar en lo posible la influencia del material base ya que de acuerdo con la tabla 2.1, la profundidad máxima alcanzada por los iones es de aproximadamente 50 nm. En la tabla 2.6 se recogen las medidas de microdureza del material implantado con los iones aluminio, cerio y cromo. Asimismo, a efectos comparativos, se incluyen las correspondientes al material sin implantar. Los valores más altos de dureza corresponden a los materiales implantados con aluminio y cromo que se pueden considerar similares ya que la diferencia entra dentro del error de la medida. El material implantado con cerio solamente muestra un ligero endurecimiento con respecto al material sin implantar.

Las propiedades mecánicas en tracción a temperatura ambiente, límite elástico, resistencia a la tracción y alargamiento a rotura del material consolidado con los distintos tamaños de partícula e implantado con los tres iones se muestran en la figura 2.21. También se incluyen los resultados correspondientes al material sin implantar. Como se puede comprobar no se observan diferencias demasiado significativas entre los cuatro materiales. Tampoco se han observado diferencias apreciables con la temperatura de ensayo.

Tabla 2.6.- Dureza Knoop del material implantado iónicamente y sin implantar.

Material	Dureza Knoop (Carga 0.1 N)
Sin implantar	115,8 ± 2,7
Implantado con Al	149,2 ± 3,5
Implantado con Ce	123,3 ± 2,6
Implantado con Cr	145,0 ± 5,5

Las superficies de fractura de los materiales implantados son de tipo interparticular, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas más elevadas, como en el caso de la aleación sin implantar (Fig. 2.22). La modificación superficial del intermetalico producida por la implantación iónica no parece afectar al comportamiento mecánico macroscópico en tracción.

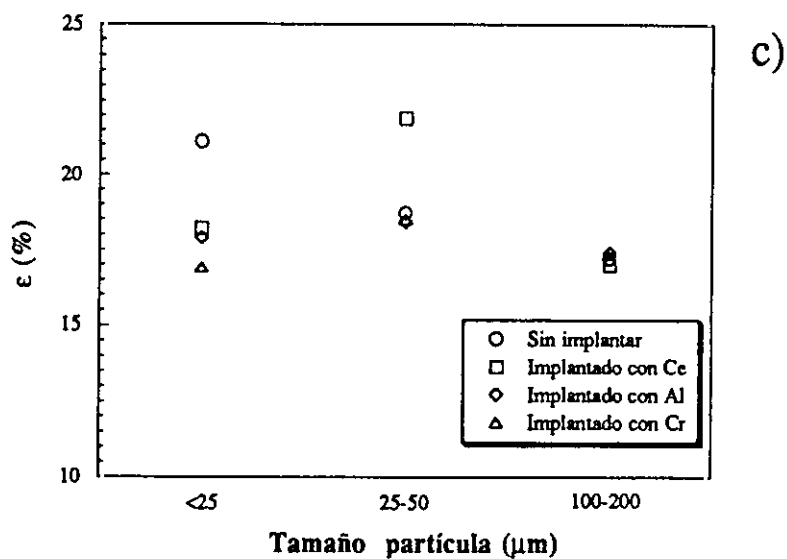
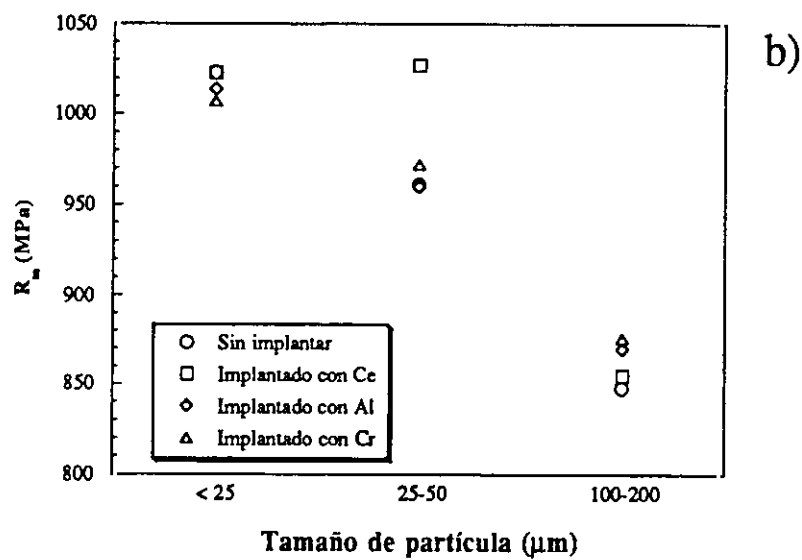
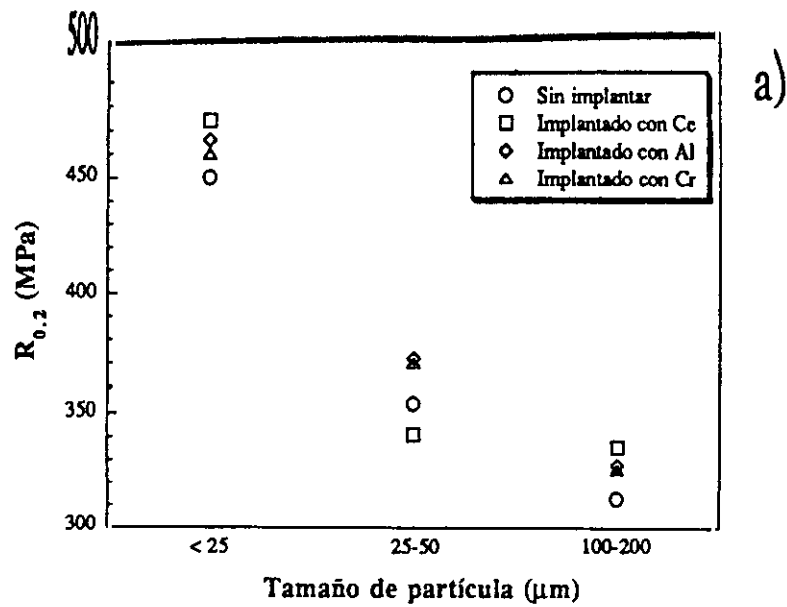


Fig.2.21.- Propiedades a temperatura ambiente del material sin implantar e implantado con Ce, Al y Cr. a) Límite elástico. b) Resistencia a la tracción. c) Alargamiento a rotura.

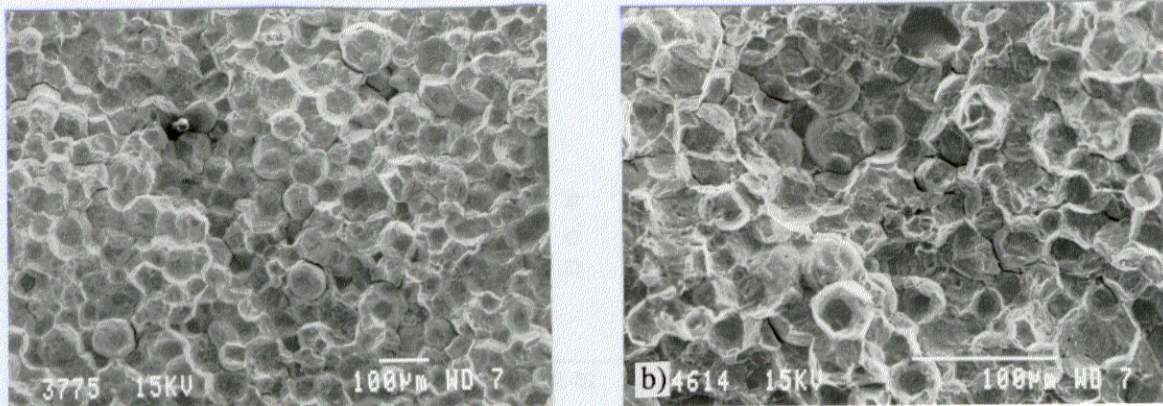


Fig.2.22.- Superficies de fractura del material implantado. a) Material de 100-200 μm implantado con aluminio y ensayado a 673 K. b) Material de 25-50 μm implantado con cromo y ensayado a temperatura ambiente.

2.4. DISCUSIÓN

2.4.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL MATERIAL CONSOLIDADO

El comportamiento mecánico del material depende del tamaño de partícula del compacto. Así, el material de menor tamaño de partícula, $<25 \mu\text{m}$, es el que presenta los valores más altos de dureza y de límite elástico (Tabla 2.2 y Fig. 2.5.a). Estas propiedades están relacionadas con el tamaño de grano más fino que presenta el material con menor tamaño de partícula, de acuerdo a lo indicado en el Capítulo 1. Asimismo, existe una clara dependencia del alargamiento a rotura con el tamaño de partícula. Los mayores alargamientos también corresponden al tamaño de partícula más pequeño. Además, como el Ni_3Al posee un elevado coeficiente de endurecimiento por deformación y el material rompe en el momento en que la carga es máxima, pequeñas variaciones en el alargamiento a rotura se traducen en grandes diferencias en los valores de resistencia a la tracción. Esto explica la

mayor resistencia a la tracción alcanzada por el material de menor tamaño de partícula. Por otro lado, la ligera disminución de las propiedades mecánicas observadas en el material consolidado a 1473 K respecto al consolidado a 1373 K (Fig. 2.6) también se puede asociar al tamaño de grano. Un aumento de 100 K en la temperatura de compactación produce un pequeño crecimiento de grano como se mostró en la figura 1.11 del Capítulo I de esta Memoria que explica esas pequeñas variaciones.

La evolución de las propiedades mecánicas con la temperatura de ensayo (Fig.2.5) es similar para todos los tamaños de partícula. Entre 298 y 673 K el límite elástico aumenta con la temperatura, pero el alargamiento a rotura y la resistencia a la tracción disminuyen.

La pérdida de ductilidad ocurre a temperaturas superiores a 473 K y llega a ser cero en el intervalo 673-1173 K. Los resultados obtenidos demuestran que la pérdida de ductilidad en este intervalo de temperaturas, asociada según Liu *et al.* [77] a un proceso de fragilización dinámica por penetración de oxígeno, depende del tamaño de partícula. Así, cuanto más fino es el tamaño de partícula, mayor es la temperatura para la cual el alargamiento se hace cero. Sin embargo, al ser estas diferencias muy pequeñas no se pueden apreciar claramente en la figura 2.5.c. Estos resultados parecen apoyar la idea de Liu *et al.* sobre el efecto perjudicial del oxígeno en aleaciones de Ni_3Al coladas. Considerando este mecanismo, el mayor alargamiento que presenta el material más fino se puede relacionar con la mayor densidad de fronteras de partícula que presenta. Por tanto, al disminuir el tamaño de partícula el camino que debe recorrer el oxígeno hasta producir la rotura del material es mayor, ya que en éste, la grieta puede seguir un mayor número de trayectorias que alargarían la distancia recorrida. Por otro lado, Kim *et al.* [86] proponen que al disminuir el tamaño de grano el avance de la grieta es más corto y la fractura ocurrirá para mayores alargamientos. Esto también puede ocurrir en el

material estudiado, aunque en este caso es el tamaño de partícula el factor que determina la distancia que recorre la grieta cada vez que avanza y su trayectoria.

Con relación a la influencia de la temperatura de consolidación, es bien conocido que la temperatura es el factor más importante para conseguir una buena unión entre las partículas. La presión contribuye fundamentalmente a mantener el contacto entre las partículas durante la consolidación, pero la densificación total del material y la buena unión entre las partículas es debida a procesos que dependen de la temperatura (procesos difusivos durante la fluencia). El material estudiado presenta una densificación cercana a la unidad ya que se comprobó mediante MO y MEB la ausencia de poros. El alargamiento a rotura del material consolidado, puede dar idea de la calidad de la unión entre las partículas. En la figura 2.6 se ha mostrado que el material consolidado a 1373 K presenta alargamientos similares a los del material compactado a 1473 K, aunque su límite elástico y resistencia a la tracción son algo mayores. Esto indica que 1373 K es una temperatura que proporciona una buena unión y sin embargo no produce crecimiento de grano. Además, independientemente del tamaño de partícula, de las condiciones del HIP o de la temperatura de ensayo, la presencia de cavidades en las fronteras de partícula o dentro de las mismas y/o de bandas de deslizamiento en las superficies de fractura indican que se ha producido la unión de las partículas.

El hecho de que el modo de fractura sea siempre interparticular podría asociarse a la presencia de óxidos (ya sean de aluminio o níquel) u otras impurezas segregadas en la superficie libre de las partículas que impedirían el flujo plástico del material en la etapa de consolidación y permitirían la nucleación de microcavidades. La coalescencia de estas microcavidades origina las cavidades observadas en las superficies de fractura. Estas impurezas se forman probablemente durante el enfriamiento de las partículas de polvo SR hasta temperatura ambiente. Zhuang *et al.* [87] sugieren que algunos procesos en los que se emplean partículas de polvo de pequeño diámetro, conducen a la obtención de materiales

intrínsecamente frágiles. Este comportamiento lo asocian a que cuanto más fina es la partícula de polvo mayor es el área superficial y más productos de oxidación se forman en su superficie durante la atomización y en los procesos posteriores. La presencia de una elevada fracción de volumen de óxidos dificulta los procesos de difusión y la buena unión de las partículas en la etapa de consolidación, obteniendo materiales con baja ductilidad y fractura intergranular. Sin embargo, la hipótesis de estos autores no coincide con lo observado en el presente estudio, ya que los mayores alargamientos a rotura corresponden a los compactos con menor tamaño de partícula (Fig. 2.5.c). Este comportamiento se explica si se considera que cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es la superficie y el número de puntos de contacto entre fronteras de partícula, lo que facilita la difusión durante la consolidación. Este razonamiento está de acuerdo con el trabajo de Kim *et al.* [88]. Estos autores consolidaron materiales con distintos tamaños de partícula por HIP y estudiaron la influencia de los parámetros del proceso en el grado de densificación y en sus propiedades mecánicas. Los resultados que obtuvieron son análogos a los obtenidos en el presente estudio. Es decir, para un mismo grado de densificación, los materiales de menor tamaño de partícula eran los que mostraban los mayores alargamientos.

La fragilidad y el carácter interparticular de la fractura mostrada por el Ni₃Al estudiado, se puede asociar con dos fenómenos que actúan simultáneamente. El primero, ya comentado previamente, se debe a la presencia de impurezas y óxidos en la superficie de las partículas que facilitan su descohesión. El segundo está relacionado con la alta densidad de grietas que aparecen en la superficie de las muestras ensayadas. George *et al.* [40] y Wan *et al.* [62] atribuyen esta fragilidad a la penetración del hidrógeno presente o generado en la atmósfera de ensayo, ya que el material en una atmósfera de oxígeno seco presenta un alargamiento a rotura considerablemente mayor que si es ensayado en aire. Sin embargo, es sabido que la adición de boro elimina este problema. No obstante, la fragilidad observada en el

material aquí estudiado sí podría asociarse con el hidrógeno. Aunque el papel del boro no está aún bien establecido, como se ha comentado en la Introducción de este Capítulo, se sabe que éste actúa preferente en las fronteras de grano reforzándolas. El procesado pulvimetalúrgico de este material sugiere que el boro añadido, se sitúa preferentemente en las fronteras de grano. El hidrógeno podría penetrar a lo largo de las fronteras de partícula produciendo la fractura interparticular observada a temperatura ambiente. Además, el efecto del boro queda patente en el modo de fractura del material. En la figura 2.9 puede observarse, en regiones de fractura transparticular, la presencia de zonas de fractura intergranular y transgranular. La presencia de estas últimas zonas indica que el boro refuerza las fronteras de grano.

La fragilidad mostrada por el material a temperaturas intermedias se explica del mismo modo, si bien en este caso el agente fragilizante sería el oxígeno. No obstante, el efecto de la penetración de oxígeno se ve favorecido por el mayor nivel de tensiones a que está sometido el material a estas temperaturas, es decir por el aumento del límite elástico, y por el menor endurecimiento por deformación que experimenta el material [20,22,89-94]. Por tanto, una vez superado el límite elástico se nuclea grietas y la acción combinada del oxígeno y las características propias del material producen la propagación estable de una de ellas. Este hecho, además, explicaría la menor densidad de grietas que presenta el material a medida que aumenta la temperatura de ensayo.

Por último, cabe mencionar que los resultados obtenidos de los ensayos de tracción concuerdan con los de otros trabajos publicados, aunque su comparación es difícil ya que las propiedades mecánicas de los materiales pulvimetalúrgicos dependen del tamaño de partícula, de los procesos de consolidación y de la geometría de la muestra como se ha comprobado en este trabajo. Así, por ejemplo, los valores del límite elástico obtenidos por Wright *et al.* [95-97] para el Ni_3Al aleado con boro, procesado también por vía pulvimetalúrgica y consolidado por

HIP son de 400 MPa a 673 K, mientras que en este estudio, se han alcanzado valores de 525 MPa a 673 K, en el caso del material consolidado con partículas inferiores a 25 μm . Estos valores se aproximan a los presentados por el intermetálico aleado con cromo estudiado por los citados autores.

2.4.2. INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA DE LA PROBETA

Se ha comprobado en el Capítulo de Resultados (Fig. 2.10) que el radio de curvatura de la muestra ensayada afecta de un modo importante a la ductilidad, alcanzándose mayores alargamientos a rotura conforme aumenta el r_c . Debido al gran endurecimiento por deformación que presenta este material hasta su rotura, se puede suponer que le resulta más fácil proseguir la deformación por una zona sin deformar, más blanda, que continuar deformando por una zona ya endurecida. Así, las probetas con $r_c=2$ mm presentan valores más pequeños del alargamiento a rotura y de resistencia a la tracción porque la deformación queda concentrada en la longitud útil de ensayo de la probeta. Para este r_c , la deformación progresa a lo largo de la zona de ensayo hasta alcanzar la zona del r_c . Esta zona actúa como un fuerte concentrador de tensiones de tal manera que antes de que el material pueda continuar deformando en otra región más blanda, el material rompe. Este efecto queda bien reflejado en la figura 2.11. Sin embargo, al aumentar r_c , la deformación supera esta zona y alcanza incluso la cabeza de la probeta, como se ha comprobado por la aparición de grietas en esta región. La dependencia de las propiedades mecánicas con r_c es probablemente el origen de las grandes diferencias encontradas en la bibliografía en los resultados de alargamiento a rotura y resistencia a la tracción del Ni_3Al aleado con boro. En este estudio se han alcanzado alargamientos tres veces mayores para las probetas con $r_c=6,5$ mm con respecto a las de $r_c=2$ mm.

No obstante, aunque la norma ASTM E 8M-89b Standard recomienda, para el ensayo de materiales frágiles, el empleo de probetas con gran r_c , de este estudio se deduce que, para la mejor caracterización mecánica de este material, es más preciso el empleo de probetas con $r_c=2$ mm. El diseño de probetas con r_c pequeños restringe la deformación a la longitud útil de ensayo.

2.4.3 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN EN LA FRAGILIDAD A TEMPERATURAS INTERMEDIAS

El comportamiento en tracción del material de 100-200 μm consolidado a 1473 K a temperatura ambiente y a 673 K se muestra en la figura 2.23. El material a temperatura ambiente es capaz de soportar esfuerzos hasta rotura mucho mayores que a 673 K con superiores alargamientos, 800 MPa y 16% frente a 500 MPa y 3%. Esta diferencia en el alargamiento rotura no se puede atribuir únicamente a algo intrínseco al material. En una primera aproximación, teniendo en cuenta que el límite elástico aumenta con la temperatura y suponiendo que la fractura se produce esencialmente por la descohesión de las fronteras de partículas cuando se sobrepasa una cierta tensión crítica, el material debería romper a un nivel de esfuerzos parecido en todo el intervalo de temperaturas, aunque con unos alargamientos algo inferiores a los de temperatura ambiente, precisamente debido al aumento del límite elástico. En consecuencia, la pérdida de ductilidad observada podría ser debida a un factor extrínseco al material (penetración de oxígeno), a propiedades intrínsecas del material a esas temperaturas (aumento del límite elástico y menor grado de endurecimiento por deformación durante el flujo plástico del material) o a un efecto combinado de ambos.

Dado que el material muestra un comportamiento dúctil cuando es ensayado en vacío, la fragilidad a temperaturas intermedias se ha asociado fundamentalmente a un proceso dinámico en el que interviene oxígeno [76-85], aunque tampoco se

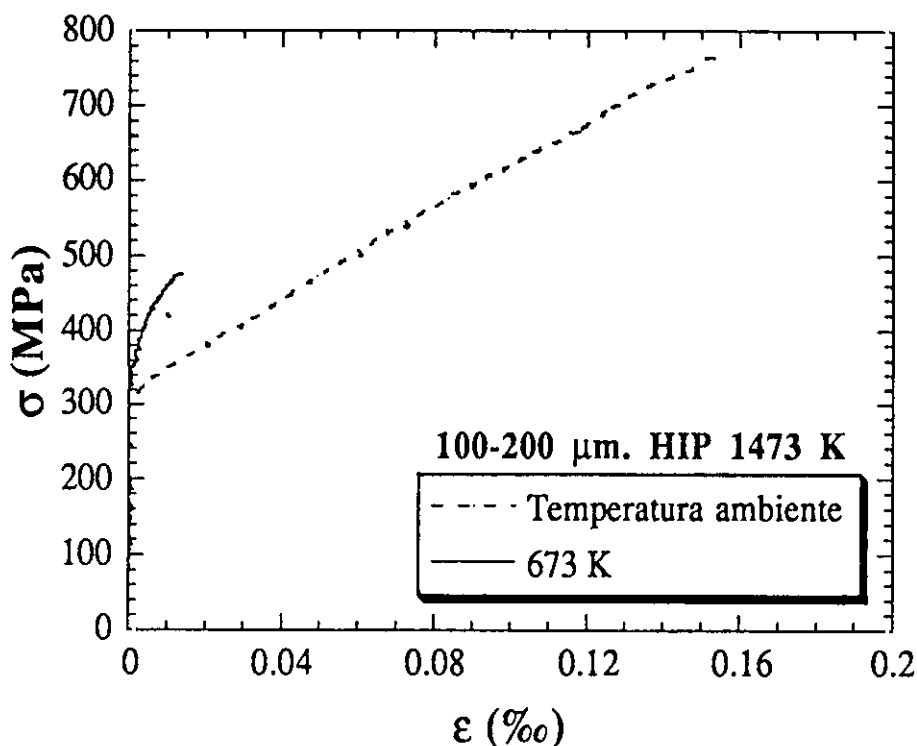


Fig.2.23.- Curvas σ - ϵ a temperatura ambiente y a 673 K. Material de 100-200 μm consolidado a 1473 K.

han descartado que además influyan las características propias del material [19,20,26,98]. Se ha observado que a temperatura ambiente el grado de endurecimiento por deformación es mayor que a 673 K [20,90-94], por lo que a esta temperatura el extremo de grieta se encontrará un material menos endurecido para una tensión más elevada. Por tanto, la propagación de la grieta está más favorecida a 673 K, y la rotura se produce con alargamientos menores.

Otro modo de determinar si el oxígeno es responsable de esta pérdida de ductilidad es ensayar el material a distintas velocidades de deformación. De acuerdo con los resultados presentados en las figuras 2.12 y 2.15, para los dos materiales estudiados, se ha encontrado una gran dependencia de la velocidad de deformación con el alargamiento a rotura tanto a 623 K como a 773 K, aunque el

límite elástico se mantiene prácticamente constante. Estos resultados demuestran que una parte importante de la reducción en alargamiento está asociada a la presencia de oxígeno en la atmósfera y a su difusión en el extremo de grieta. A una temperatura dada, la pérdida de ductilidad se observará cuando la velocidad de difusión del oxígeno en el extremo de grieta sea superior a la velocidad de deformación impuesta durante el ensayo. No obstante, en estas figuras se comprueba que estas diferencias se reducen al aumentar la temperatura de ensayo, de modo que son nulas a temperaturas superiores a 773 K. Ello indica que al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de difusión del oxígeno y por tanto se necesita elevar la velocidad de deformación para suprimir su acción. Por ejemplo, el material de 50-100 μm , ensayado a 623 K a las dos velocidades de deformación más altas ($0,76$ y $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) presenta un alargamiento a rotura del 12%. Se ha comprobado que este aumento del alargamiento va acompañado de la generación de una mayor densidad de grietas, de manera análoga a lo que sucede durante la deformación a temperatura ambiente. Se deduce por tanto, que a estas temperaturas y velocidades de deformación, la nucleación de grietas está favorecida frente a su propagación. Ésto indica que en el extremo de grieta el material está muy endurecido y es capaz de impedir la propagación de las grietas que se generan en la superficie. En este caso, es la elevada tensión a la que está sometido el material (1000 MPa), y no la penetración de oxígeno, la que causa su rotura. El análisis de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a altas velocidades de deformación confirma este hecho por la presencia de una elevada densidad de regiones de fractura intergranular o transgranular.

Por el contrario, a las velocidades de deformación más bajas el material rompe a esfuerzos más bajos (600 MPa), con una baja densidad de grietas. Esto parece indicar que, en estos intervalos de velocidades de deformación, la propagación de grietas está favorecida frente a la nucleación. La fractura es también interparticular, aunque las zonas de fractura intergranular y transgranular aparecen más

esporádicamente. De acuerdo con esto, parece que es el oxígeno el principal responsable de la pérdida de ductilidad. DeVan *et al.* [84] observaron que la propagación de la grieta en estos intervalos de temperatura ocurre en avances sucesivos. Proponen que es necesaria una concentración crítica de oxígeno en el extremo de grieta para fragilizar el material y producir el avance de la grieta, que se detendrá al encontrarse una zona de material sin fragilizar. Por otra parte, Xu y Schulson [99] concluyen que la propagación de las grietas a temperatura ambiente se produce de una manera catastrófica en el Ni_3Al cuando el grado de triaxialidad en la entalla excede un valor crítico. Otros autores han comprobado que la nucleación de las grietas se produce en la superficie de la probeta, y que la grieta que produce la rotura se propaga desde un extremo al otro de ésta [77].

De acuerdo con lo anterior, los resultados obtenidos en este estudio permiten hacer la siguiente hipótesis: En un primer momento se genera una entalla o grieta en uno de los extremos que crece hasta atravesar el espesor de la probeta. Una vez formada la entalla, la grieta se propagará en la dirección perpendicular del eje de tracción, ya que en esta zona es mayor el grado de triaxialidad. En los primeros momentos de la propagación, el avance de la grieta ocurre en sucesivas etapas, donde interviene el oxígeno, hasta alcanzar un grado de triaxialidad que el material no puede soportar en esa zona.

Aunque la dependencia de la velocidad de deformación con el alargamiento a rotura es similar para los dos tamaños de partículas estudiados, se observa que su influencia es más significativa en la aleación de mayor tamaño de partícula (100-200 μm). Por tanto, el tamaño de partícula también tiene una cierta influencia en el proceso de fragilización. Así, se puede suponer que al disminuir el tamaño de partícula pueden suceder dos cosas: 1) Que aumente la distancia que tiene que recorrer el oxígeno y/o 2) que disminuya la longitud de avance de la grieta durante su propagación estable. Parece evidente que el efecto global de disminuir el tamaño de partícula es similar al de aumentar la velocidad de deformación.

2.4.4. INFLUENCIA DE LA IMPLANTACIÓN IÓNICA

Los resultados de microdureza Knoop presentados en la tabla 2.6 ponen de manifiesto que efectivamente la implantación produce un endurecimiento superficial del intermetálico. Independientemente del efecto de cada uno de los iones implantados, los valores más altos de dureza presentados por los materiales implantados con aluminio y cromo deben asociarse al hecho de que estos iones, por ser más ligeros, han penetrado más y las medidas de dureza se ven menos afectadas por el material base. En el caso del material implantado con cerio, cuya penetración estimada mediante el Programa de Simulación es de aproximadamente 15 nm, es lógico suponer una mayor contribución del material base en los resultados de dureza. Hay que tener en cuenta que la profundidad de la huella ha sido al menos de 1 μm en todos los casos. Estos resultados concuerdan con los perfiles en profundidad obtenidos mediante AES para cada uno de los materiales implantados. Estos perfiles que representan la intensidad pico-pico frente al tiempo de bombardeo (Fig.2.20), muestran que el Ce^+ es el ión que ha penetrado menos ya que su señal se anula completamente tras 60 minutos de bombardeo. A continuación el Cr^+ muestra una señal que se anula para 90 minutos de bombardeo. Finalmente el Al^+ es el ión que penetra más profundamente ya que su señal sigue aumentando tras 180 minutos de bombardeo.

Con respecto a los mecanismos que provocan el endurecimiento superficial de un material tras la implantación, se sabe que son producidos por solución sólida, por formación de precipitados, por generación de tensiones residuales o debidos al daño introducido por el bombardeo iónico. En el material investigado, parece lógico atribuir el endurecimiento observado a fenómenos de endurecimiento debidos al daño inducido por el bombardeo y a reforzamiento por solución sólida. Esta conclusión se basa en los resultados de los estudios que se han hecho para caracterizar la capa implantada. Así, mediante técnicas de difracción de rayos X de ángulo rasante se midió la relación de intensidades del pico de superred (100) al

fundamental (200), $I_{(100)}/I_{(200)}$. Los resultados se muestran en la tabla 2.7. Admitiendo que una relación de intensidades de 0,5, obtenida para el intermetálico sin implantar, corresponde al intermetálico ordenado, se deduce que el ión Al^{+} es el que introduce un mayor desorden en la red del Ni_3Al seguido por el Ce^{+} . Puesto que el Cr^{+} no parece modificar la estructura ordenada, hay que suponer que el endurecimiento observado en los materiales implantados con dicho ión tiene que deberse a otro mecanismo adicional al del daño inducido por bombardeo. El mecanismo de reforzamiento por solución sólida es bastante probable puesto que, de acuerdo con el diagrama de equilibrio propuesto por Taylor y Floyd [100], la solubilidad sólida del cromo en Ni_3Al es superior al 20% at. Del mismo modo, se supone que el átomo de cerio, que tiene un radio atómico grande, 0,181 nm, se colocará sustitucionalmente en la red del Ni_3Al provocando una distorsión de la red y un endurecimiento adicional.

Tabla 2.7.- Relación de intensidades del pico de superred frente al fundamental en el material implantado y sin implantar.

Material	$I_{(100)}/I_{(200)}$
Sin implantar	$0,540 \pm 0,052$
Implantado con Al	$0,313 \pm 0,03$
Implantado con Ce	$0,448 \pm 0,044$
Implantado con Cr	$0,507 \pm 0,05$

La modificación superficial producida por la implantación, aunque de poco espesor como parece deducirse de los perfiles Auger y de las medidas de rayos X, se esperaba que mejorara el comportamiento en tracción del intermetálico, retrasando el inicio del agrietamiento, por impedimento al movimiento de las

dislocaciones. Este efecto se ha observado durante ensayos de fatiga de una aleación Ti-6Al-4V implantado con carbono [101]. Asimismo, se esperaba una mejora de propiedades mecánicas, especialmente del alargamiento a rotura, en el intervalo de temperaturas intermedias, mediante la formación rápida de capas protectoras que retrasaran la penetración de oxígeno en la aleación. Sin embargo, como se deduce de los ensayos de tracción presentados en la figura 2.21, no se ha registrado ninguna mejora en ninguno de los parámetros medidos con respecto al material sin implantar. Las variaciones que se observan en esta figura quedan dentro del error experimental de la medida. La independencia encontrada entre el comportamiento mecánico en tracción, a la velocidad de deformación empleada de $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, y la presencia de los iones implantados ha de atribuirse al pequeño espesor de la capa afectada por la implantación. A temperatura ambiente y en todos los casos, una vez que se generan las grietas y éstas superan el espesor de la capa implantada se encuentran con el material base, razón por la cual los materiales implantados presentan unas propiedades parecidas al material sin modificar. Algo similar debe ocurrir en el intervalo de temperaturas intermedias. En este caso las capas de óxidos protectoras, que podrían desempeñar un papel importante en minimizar la fragilidad por oxígeno que presenta este material, probablemente se rompan durante el ensayo y el oxígeno tiene vía libre para penetrar en la aleación al igual que ocurre en el material sin implantar.

CAPÍTULO 3

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN

3.1. INTRODUCCIÓN

Las condiciones de servicio a las que se pueden ver sometidas algunos elementos o piezas que forman parte de muchos procesos industriales son muy severas, ya que incluyen temperaturas elevadas y atmósferas agresivas. Ello hace necesario disponer de materiales que cumplan una serie de requisitos, que se pueden concretar en los siguientes:

- a) Buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. Además, deben presentar un buen comportamiento en fluencia, a fatiga y al choque térmico.
- b) Estabilidad microestructural a alta temperatura, ya que variaciones en el tamaño de grano, aparición de nuevas fases, engrosamiento de precipitados, etc., pueden degradar las propiedades del material.
- c) Elevada resistencia a la corrosión a alta temperatura. Las aleaciones empleadas para aplicaciones a altas temperaturas se caracterizan por su capacidad para generar una capa de óxidos protectora en la atmósfera de trabajo. Para que esta capa actúe eficazmente es necesario que presente una buena adherencia con el sustrato.

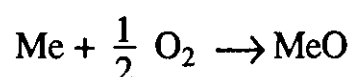
El Ni₃Al se presenta como un buen candidato para el tipo de aplicaciones anteriormente descritas. En los Capítulos anteriores se ha caracterizado microestructuralmente el intermetálico sintetizado y procesado por vía pulvimetalúrgica y se ha estudiado su comportamiento mecánico y la influencia de diversos parámetros como el tamaño de partícula del compacto, el radio de curvatura, la presencia de determinados iones implantados, etc. Por ello y de acuerdo con los requisitos que debe cumplir un material para aplicaciones estructurales a alta temperatura, queda por conocer su comportamiento a oxidación.

Por lo tanto, en este capítulo se estudia el comportamiento a la oxidación del Ni₃Al, en un amplio intervalo de temperaturas, determinando la naturaleza de las distintas capas formadas, los mecanismos de oxidación y la influencia del tamaño de partícula. Además, se investiga el papel que desempeñan en el proceso de oxidación del material, la presencia de los iones aluminio, cromo y cerio implantados iónicamente y los resultados se comparan con los del material sin implantar.

A continuación, se dan unas ideas generales del fenómeno de oxidación, haciéndose posteriormente una revisión de los trabajos más significativos relacionados con el comportamiento a la oxidación de este intermetálico.

3.2. OXIDACIÓN

De todos los procesos de corrosión a alta temperatura el más estudiado, por ser el más común, es el de oxidación. El proceso consiste en la reacción de un metal (Me) y el oxígeno de la atmósfera (O₂) para formar el óxido MeO.



Considerando esta reacción, el estudio de los procesos de oxidación parece bastante simple. Sin embargo, la oxidación de un metal depende de un gran número de factores que hacen su tratamiento bastante complicado. Un ejemplo de esta complejidad se ilustra en la figura 3.1.

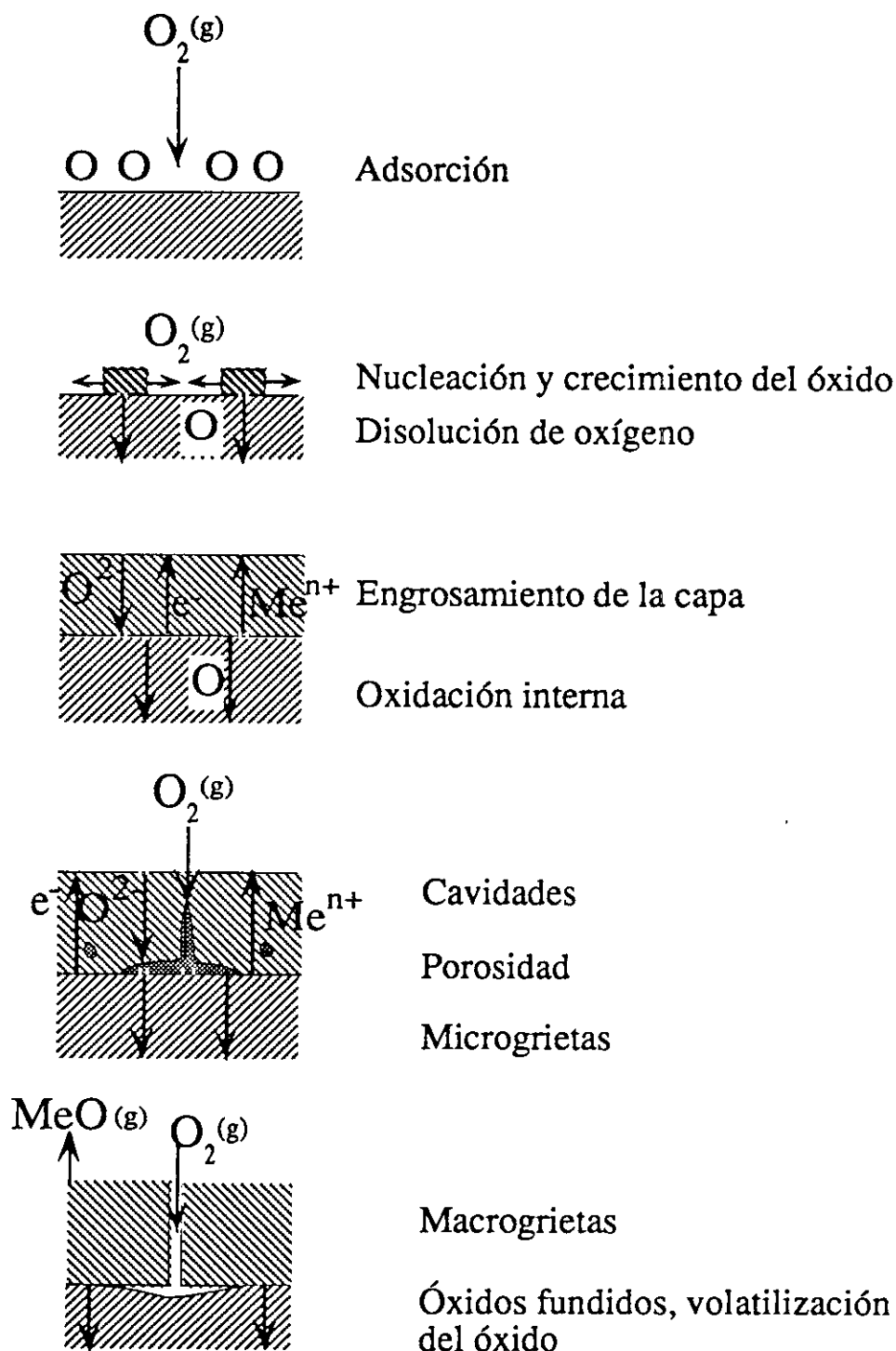


Fig.3.1.- Ilustraciones esquemáticas de los aspectos principales en las reacciones metal-oxígeno [102].

La oxidación durante los primeros momentos se produce en tres etapas:

- 1) Adsorción de oxígeno gaseoso en la superficie.
- 2) Formación de núcleos del óxido, que crecen lateralmente hasta formar una película continua. Se han propuesto modelos en los que la nucleación y crecimiento de los núcleos son función de la temperatura, presión parcial de oxígeno y de la orientación cristalina del metal (Fig. 3.2). Se sabe que la nucleación es preferente en zonas de alta energía, como defectos superficiales, dislocaciones, fronteras de grano, impurezas, etc. Por otra parte, la densidad de núcleos puede variar considerablemente de unos granos a otros, indicando que también depende de la orientación de los granos. Si el metal y el óxido presentan la misma orientación, el óxido mostrará un crecimiento orientado respecto del metal. Si esto ocurre, generalmente un plano compacto del óxido es paralelo a un plano compacto del metal.

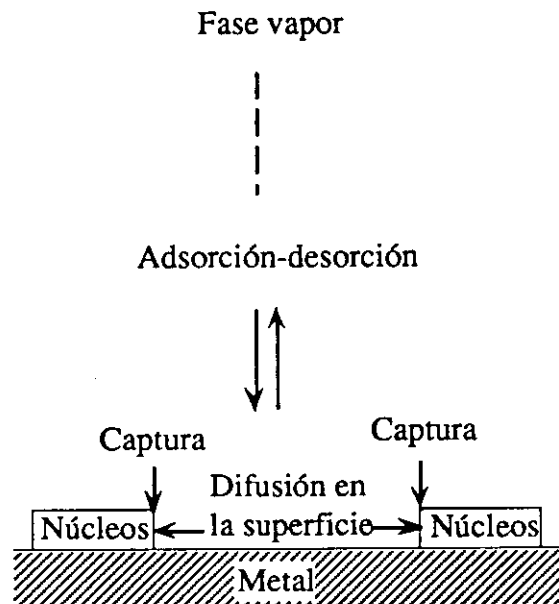


Fig.3.2.- Esquema del modelo para la nucleación y crecimiento del óxido en la superficie de un metal [102].

- 3) Crecimiento normal a la superficie de la película de óxido. A partir de este momento el mecanismo de reacción cambia completamente y la oxidación únicamente tiene lugar por la difusión de los componentes a través de la capa de óxido.

En consecuencia, la velocidad de oxidación a temperaturas elevadas estará controlada por el transporte difusional de los reactantes o de los electrones a través de la capa. A medida que crece el espesor de la capa, la distancia que deben recorrer es mayor, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de oxidación con el tiempo. El transporte de los reactantes puede tener lugar mediante varios mecanismos: difusión a través de la red, difusión por frontera de grano o por otras vías de fácil difusión. Además, simultáneamente al crecimiento de la capa pueden ocurrir otros procesos secundarios. Así, dependiendo del mecanismo de crecimiento pueden desarrollarse en la capa o en el metal base cavidades, porosidad, etc., que a su vez afectarán a los procesos de transporte.

Un modelo ideal para explicar el fenómeno de la oxidación es considerar una capa densa y adherente que cubre la totalidad de la superficie del metal y en la que el transporte únicamente ocurre por difusión a través de la red. Estas suposiciones son en las que se basa la teoría propuesta por Wagner [102]. Ésta teoría considera que el proceso de oxidación está controlado por la difusión de los átomos o iones reactantes a través de la red o por el transporte de electrones (Fig. 3.3). La difusión se ve favorecida por la presencia de defectos en la red, como pueden ser vacantes, vacantes electrónicas, etc. Como la difusión a través de la capa es la que determina la cinética del proceso de oxidación, se considera que las reacciones en las fronteras de fase son rápidas y que los equilibrios termodinámicos se establecen entre el óxido y el gas en la intercara óxido/oxígeno, y entre el metal y el óxido en la intercara metal/óxido. La fuerza impulsora de la reacción es la disminución de energía libre asociada a la formación del óxido. Asimismo, existe un gradiente en la presión parcial de oxígeno a través de la capa que varía desde la presión parcial de

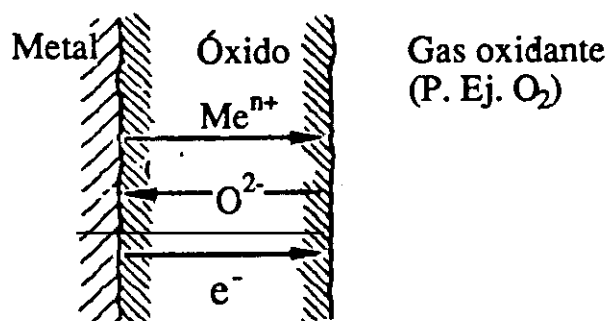


Fig.3.3.- Procesos que tienen lugar en una capa de óxido monofásica cuyo crecimiento está controlado por la difusión a través de la red del óxido [102].

oxígeno en la superficie externa del óxido hasta la presión parcial de disociación del óxido en la intercara metal/óxido. Para tal mecanismo de reacción, el crecimiento de la película es de tipo parabólico.

Sin embargo, la difusión también puede tener lugar a lo largo de los límites de grano y dislocaciones (vías de fácil difusión). Por tanto, un tratamiento general del fenómeno de oxidación debería tener en cuenta la contribución de dichos procesos de transporte. Además, la difusión a lo largo de las fronteras de grano depende del tamaño de grano del óxido.

Como regla general, en películas con elevadas concentraciones de defectos puntuales, la difusión a través de la red predominará a altas temperaturas mientras que a bajas temperaturas la difusión por frontera de grano es más importante. Esto se debe a la menor energía de activación que presenta esta última. Asimismo, a bajas temperaturas se obtienen óxidos con pequeños tamaños de grano, que también favorecen la difusión a lo largo de frontera de grano.

3.2.1. FORMACIÓN DE POROSIDAD EN EL ÓXIDO Y EN EL SUSTRATO METÁLICO

Las capas de óxido delgadas son generalmente compactas y están bien adheridas al sustrato metálico. No obstante, para exposiciones largas se observa en numerosos metales el desarrollo de cavidades en la capa, fundamentalmente, en la intercara metal/óxido y en el interior del metal. Su aparición puede ser debida a la difusión del metal a través de la capa (inyección de vacantes) o a la deformación de la capa, producida por las tensiones generadas durante su crecimiento.

Cuando el crecimiento del óxido se produce por la difusión hacia afuera del catión metálico, con el consiguiente movimiento de vacantes en el sentido contrario, el nuevo óxido se forma en la intercara óxido/gas. Si se considera que la capa de óxido es completamente rígida, las cavidades se desarrollarían en la intercara óxido/metal. En este caso el volumen correspondiente a las cavidades sería igual al volumen que dejaría el metal que se convierte en óxido. Sin embargo, sólo una fracción de este volumen se desarrolla como cavidades o porosidad. Esto es debido a la tendencia que tienen tanto el óxido como el metal a mantener la adherencia, que puede ocurrir principalmente de dos maneras:

- Por deformación plástica de la capa de óxidos. Así, si el metal retrocede y cambia su morfología, el óxido se deforma para mantener el contacto entre el metal y la capa.
- Por inyección de vacantes y formación de cavidades en el metal. Cuando un átomo de metal entra a formar parte del óxido en la intercara metal/óxido, deja una vacante en el metal base, de tal modo que puede llegar un momento en que el metal se sature de vacantes. Estas vacantes pueden precipitar dentro del metal como cavidades en zonas favorables (fronteras de grano, fases precipitadas, etc).

La formación de porosidad o cavidades puede afectar al proceso de oxidación ya que impiden la difusión del metal, disminuyendo temporalmente la velocidad a la que transcurre la oxidación. No obstante, se ha observado que la oxidación continua por dos mecanismos:

- 1) Transporte disociativo a través de la cavidad (Fig. 3.4).
- 2) Desarrollo de microcanales en la capa externa que permiten la penetración del oxidante hacia la capa interna (Fig. 3.5).

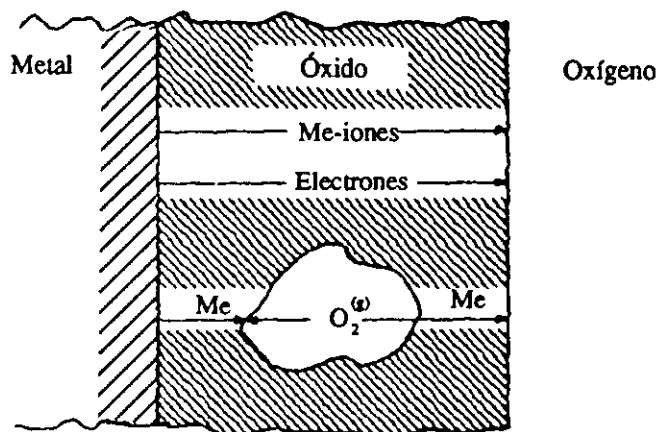


Fig.3.4.- Modelo para el crecimiento de capas por transporte disociativo a través de los poros de la capa [102].

3.2.2. TENSIONES DE CRECIMIENTO Y DEFORMACIÓN DE LAS CAPAS

Las tensiones que se generan durante el crecimiento de las capas pueden deberse a diferentes causas. Si se considera que el oxígeno difunde hacia el interior, el nuevo óxido se forma en la intercara metal/óxido. En el caso de que el volumen

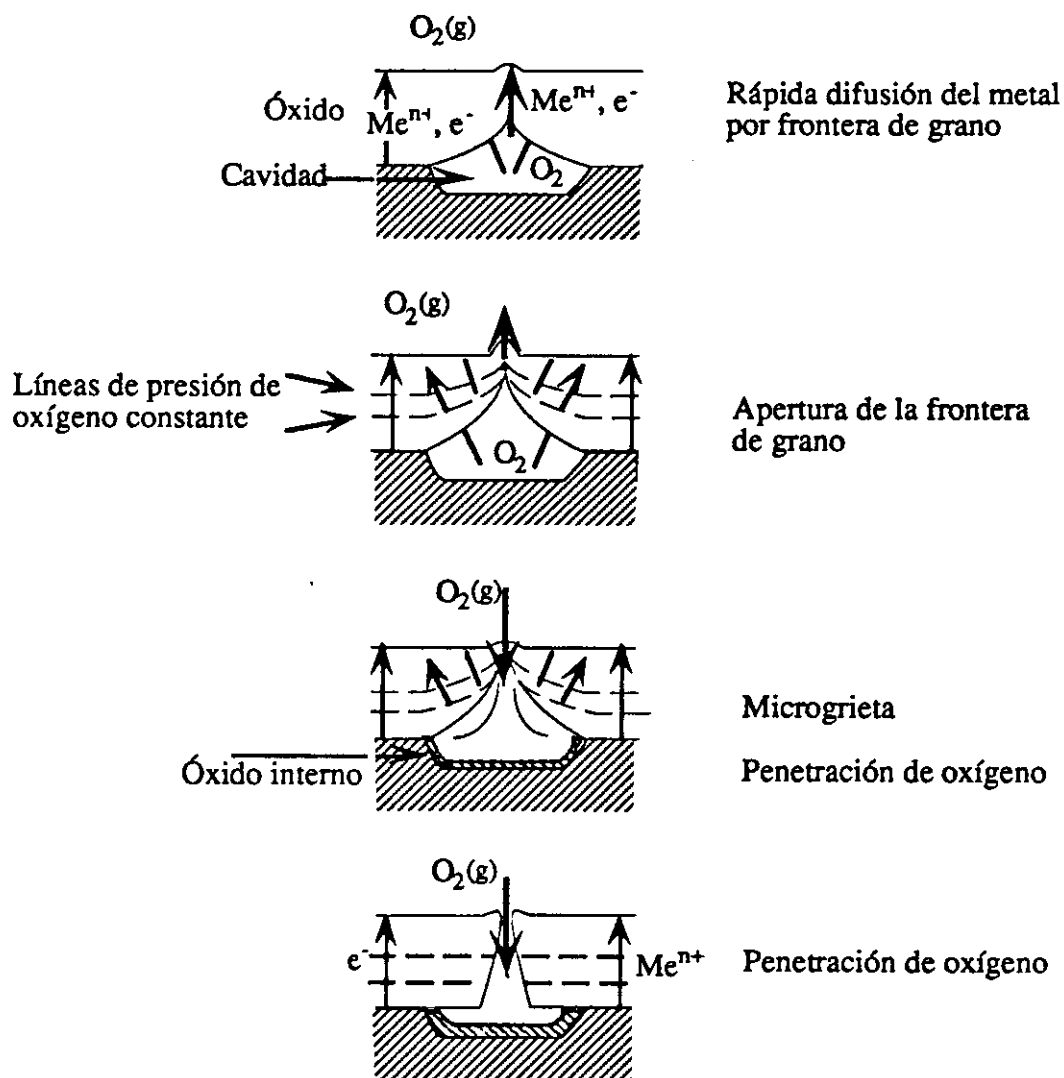


Fig.3.5.- Modelo para el desarrollo de microcanales sobre cavidades en la intercara metal/óxido o en la capa de óxido. La difusión tienen lugar por la difusión hacia afuera del metal por la red y por la frontera de grano. Cuando la difusión por la frontera es mayor que por la red, la frontera de grano se abre formando un microcanal que permite la entrada del oxígeno [102].

del óxido sea mayor que el del metal, la capa estará en compresión. En el caso que difunda el metal, el óxido se formará en la intercara óxido/gas. Si el metal retrocede y existe contacto con el óxido, se producirán tensiones de compresión en la película paralelas a ella y de tracción normales a la superficie del metal.

Cuando difunden tanto el metal como el oxígeno se desarrollan grandes tensiones de compresión en la película.

Las tensiones generadas durante el crecimiento de la capa pueden aliviarse mediante una serie de mecanismos.

- 1) Deformación plástica de la película o del sustrato metálico.
- 2) Desprendimiento de la capa en la intercara metal/capa.
- 3) Agrietamiento de la capa de óxidos.

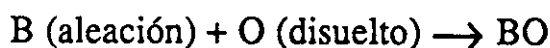
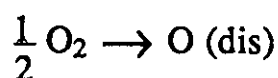
3.2.3. OXIDACIÓN DE ALEACIONES

La oxidación de las aleaciones tiene lugar de la misma manera que en los metales. Sin embargo, el que las aleaciones contengan dos o más constituyentes susceptibles de ser oxidados, implica el considerar un mayor número de variables, haciendo que los mecanismos de oxidación de las aleaciones sean más complejos que el de los metales.

Los componentes de la aleación presentan diferentes afinidades por el oxígeno y difunden a diferentes velocidades tanto en la capa de óxidos como en la aleación. Como resultado se obtiene que las cantidades relativas de los constituyentes son diferentes en la capa de óxidos y en la aleación. Incluso, la composición y estructura del óxido pueden cambiar durante la oxidación, que a su vez modifica la cinética del proceso. Además, si el oxígeno se disuelve en la aleación, el componente menos noble puede oxidarse internamente.

3.2.3.1. OXIDACIÓN INTERNA

Cuando el oxígeno se disuelve y difunde en la aleación, el metal menos noble puede reaccionar y formar partículas de óxido dentro del metal. En el caso de una aleación binaria A-B, donde A es el metal noble y no forma su óxido y B sí lo forma, el proceso de oxidación incluiría la disolución del oxígeno en la aleación como oxígeno atómico, y su reacción con los átomos de B.



Para que tenga lugar la formación de partículas de óxido en el interior de la aleación se debe cumplir que

$$P_{\text{O}_2} > \left(\frac{a_{\text{BO}}}{a_{\text{B}}} \right)^2 e^{-\frac{2\Delta G_{\text{BO}}^0}{RT}}$$

siendo ΔG_{BO}^0 la energía libre estándar de formación del óxido a partir de un metal puro en una atmósfera de oxígeno de 1 atm, T la temperatura, a_{B} la actividad de B en la aleación y a_{BO} la actividad del óxido. La actividad del óxido será uno si se forma en estado puro. Por tanto, para conocer la presión parcial de oxígeno a la que tiene lugar la oxidación interna es necesario conocer la actividad de B.

La condición necesaria para la formación del óxido, también puede expresarse en función de su producto de solubilidad K.

$$K = a_{\text{B}} \cdot a_{\text{O}}$$

siendo a_{O} la actividad de oxígeno en la aleación. Si el producto de las actividades es mayor que K tendrá lugar la precipitación del óxido que se prolongará hasta que a_{O} alcance un valor suficientemente pequeño.

3.2.4. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO

En diversos estudios se ha comprobado que el tamaño de grano de la aleación afecta al comportamiento frente a la oxidación. Su influencia depende de numerosas variables como composición de la aleación, tiempo y temperatura de oxidación, velocidad de difusión del elemento que forma la capa protectora, etc. Así, para un gran número de aleaciones, especialmente las formadoras de Al_2O_3 y Cr_2O_3 , las velocidades de oxidación se reducen al disminuir su tamaño de grano [103,104,105-112]. Este mejor comportamiento se ha asociado principalmente a que las fronteras de grano actúan como lugares preferentes de nucleación por ser vías de fácil difusión. En estas regiones se forma rápida y preferencialmente esta capa, cuyo crecimiento lateral dentro del grano conduce a la formación de una película continua que cubre toda la superficie de la aleación. Por tanto, cuanto menor sea el tamaño de grano menor será el tiempo necesario para que se genere esa capa. Del mismo modo, se podrá reducir el contenido del elemento añadido a la aleación para formar el óxido protector. En otros casos, este efecto beneficioso únicamente ha sido observado en un determinado intervalo de temperaturas [113].

Sin embargo, en otras aleaciones se ha observado lo contrario. Es decir, el material con menor tamaño de grano es el que presenta mayores velocidades de oxidación [114-115]. En este caso, cuanto mayor es el tamaño de grano menor es la fracción de área que corresponde a las fronteras de grano, que se traduce en una menor difusión a lo largo de ellas y por tanto en menores velocidades de oxidación.

Por último, se ha observado que la influencia del tamaño de grano puede variar con el tiempo. Abe *et al.* [116] observan que a elevadas temperaturas y presiones, el comportamiento a la corrosión por vapor del Inconel 600 muestra dos etapas dependiendo del tiempo de exposición. Para tiempos cortos la mayor resistencia la presenta el material con mayor tamaño de grano, mientras que para

tiempos largos el comportamiento se invierte, y es el material con menor tamaño de grano el que presenta mejores propiedades.

3.3. ANTECEDENTES EN LA OXIDACIÓN DEL Ni_3Al

Aunque el Ni_3Al es quizás el aluminuro de níquel más estudiado, el número de trabajos en la bibliografía sobre su comportamiento a la oxidación es escaso. La mayoría de las investigaciones se han realizado a temperaturas elevadas, superiores a 1073 K [103,104,117-133], y son muy pocas las realizadas a temperaturas inferiores a ésta [85,134-143]. Además, los resultados de estos estudios son difícilmente comparables, ya que se han realizado empleando diferentes condiciones experimentales: Composición de la aleación, temperatura, presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) y estado del material, policristalino o monocristalino. El análisis de estos trabajos permite distinguir, dependiendo de la temperatura, dos comportamientos diferentes: Uno a temperaturas elevadas (superiores a 1073 K), que es el más estudiado y otro a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 1073 K).

3.3.1. OXIDACIÓN A TEMPERATURAS ELEVADAS

A finales de los años 60, Pettit [117] realizó un estudio sobre los mecanismos de oxidación en diferentes aleaciones Ni-Al, entre ellas una correspondiente a la composición del intermetálico Ni_3Al , a temperaturas comprendidas entre 1173 y 1573 K. Este autor considera que en los primeros momentos de la oxidación se forman núcleos de todos los óxidos. Al proseguir la oxidación, se establece un equilibrio entre los óxidos y la aleación que determina su estabilidad. En esta situación, considera que la oxidación está controlada exclusivamente por la difusión, ya sea en la capa de óxido o en la aleación, que es la que determina si el

aluminio se oxida interna o externamente. Con esta base establece para las aleaciones Ni-Al una serie de mecanismos que dependen de la temperatura, composición de la aleación y p_{O_2} :

- 1) Mecanismo I: El oxígeno se disuelve en la aleación, precipitando internamente alúmina. Posteriormente se forma una capa externa de NiO que es la que controla la velocidad de oxidación.
- 2) Mecanismo II: En las primeras etapas se forma una capa continua de alúmina, pero como el flujo de aluminio hacia el exterior en la aleación es menor que el consumido en la reacción para la formación de la alúmina, pueden llegar a formarse $NiAl_2O_4$ y NiO en la intercara aleación/óxido.
- 3) Mecanismo III: Ocurre cuando el flujo de aluminio hacia el exterior en la aleación es mayor que el consumido en la reacción para la formación de la alúmina. En este caso, se forma una capa protectora de alúmina que es la controlante del proceso de oxidación.

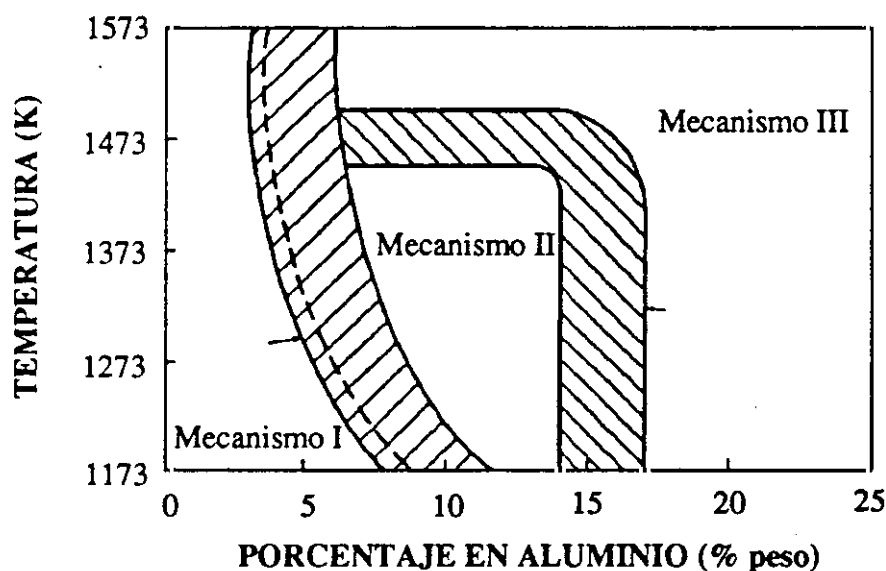


Fig.3.6.- Mecanismos de oxidación que pueden ocurrir en aleaciones Ni-Al en función de la temperatura y composición de la aleación [117].

Asimismo, sugiere que en una misma aleación puede haber transiciones de un mecanismo a otro dependiendo de la temperatura y de la p_{O_2} (Fig. 3.6).

Posteriormente, Kuenzly y Douglass [118] comprobaron que a 1173 K el material presenta una capa externa de NiO, una interna de Al_2O_3 y una intermedia de $NiAl_2O_4$ formada por la reacción en estado sólido entre las otras dos, mientras que a 1473 K sólo se forma la capa de alúmina. Asimismo, observaron que la capa de alúmina tiende a desprenderse durante el enfriamiento. Esta falta de adherencia la asocian a la formación de cavidades en la intercara aleación/óxido, que actúan como concentradores de tensiones, y a la magnitud de las tensiones térmicas generadas en la película de Al_2O_3 (α). La formación de cavidades la explican en todo el intervalo de temperaturas, de la siguiente forma:

- 1) A 1473 K la oxidación selectiva del aluminio empobrece la superficie de la aleación en este elemento. El material tenderá a eliminar el gradiente de concentración establecido y como la difusión del níquel hacia el interior ocurre a mayor velocidad que la del aluminio hacia la superficie se establece un flujo neto de vacantes hacia la superficie (efecto Kirkendall). Cuando se alcanza la concentración de vacantes de saturación, éstas se agrupan como cavidades en la intercara aleación/óxido.
- 2) A 1173 K, en los primeros momentos se forma NiO, empobreciéndose en níquel la superficie. En este caso se establece un flujo de vacantes hacia el interior de la aleación. Esta situación se prolonga hasta que se forma una película de alúmina protectora, donde sucede lo descrito en el primer caso. Por tanto, a estas temperaturas las cavidades tardan más en generarse que a temperaturas elevadas.

Se ha comprobado que la adición de ciertos elementos aleantes, como itrio, circonio o hafnio mejoran la adherencia de las capas de alúmina [118-121], aunque en general, estas adiciones conducen a velocidades de oxidación ligeramente

superiores [118-122]. En un principio, su carácter beneficioso se asoció a que estos elementos se oxidan rápidamente en fronteras de partícula y actúan como anclaje de las capas de óxido con la matriz. Sin embargo, más tarde se pensó que las partículas de óxido de dichos elementos actúan como sumideros de vacantes e impiden que éstas se agrupen formando cavidades en la intercara aleación/óxido. Por el contrario, las adiciones de cromo y titanio empeoran este comportamiento [120,121,123].

Schumann *et al.* [124,125] estudian la oxidación del Ni_3Al a 1223 K y observan desde los primeros momentos una capa externa de NiO y una zona de oxidación interna constituida por una matriz de níquel con precipitados de Al_2O_3 . La formación de estos últimos va acompañada de un aumento de volumen que provoca tensiones dentro de la capa, que pueden relajarse por la difusión del níquel hacia la superficie donde se oxida y forma la capa de NiO . Posteriormente, se produce la oxidación del níquel de la zona de oxidación interna y la formación de una capa de Al_2O_3 (α) cerca del sustrato metálico.

La p_{O_2} influye de un modo importante en la naturaleza de las capas generadas durante la oxidación. Así, a bajas p_{O_2} únicamente se forma la capa de alúmina mientras que a altas p_{O_2} (oxidación al aire) se forman capas de NiO , espinela y alúmina. Natesan [126] propone diferentes reacciones de oxidación para el intermetálico dependiendo del valor de p_{O_2} . Así, en el aire la p_{O_2} es suficiente para que puedan formarse los óxidos de níquel y aluminio. Sin embargo, a bajas p_{O_2} únicamente se formarían capas de alúmina o espinela, con lo que disminuirían las velocidades de oxidación. No obstante, los resultados obtenidos por Schumann *et al.* [125,127] a bajas p_{O_2} indican que, desde los primeros momentos de la oxidación, se forma una capa de Al_2O_3 (γ) encima de la cual se sitúan partículas de níquel. Ésta evoluciona con el tiempo y se transforma en Al_2O_3 (α), que como tiene un carácter más protector disminuye la velocidad de oxidación.

Uno de los aspectos más controvertidos de los diferentes trabajos consultados es el relacionado con la formación de la espinela. Hay autores que suponen que se forma directamente por nucleación y crecimiento [103,117,122,128]. Otros proponen que aparece por una reacción en estado sólido entre los óxidos de níquel y de aluminio [118-121,123-126,133]. Wood *et al.* [134] suponen que la espinela se forma de ambas maneras.

3.3.2. OXIDACIÓN A TEMPERATURAS INTERMEDIAS

DeVan *et al.* [135,136] encuentran que las ganancias de masa durante la oxidación crecen con la temperatura hasta alcanzar un máximo en torno a 1073 K, disminuyendo para temperaturas superiores. Por debajo de 1073 K, el material forma una capa de NiO por la que difunde el oxígeno, que oxida al aluminio internamente. Por tanto, las mayores ganancias de masa las explican por la incapacidad del material de generar una capa protectora de alúmina, circunstancia que sí ocurre a temperaturas superiores a 1073 K. Otros autores, a partir del cambio de los valores de energía de activación, establecen este cambio de mecanismo en torno a 1273 K [133].

Haasch *et al.* [137] describen distintos mecanismos de oxidación según el intervalo de temperaturas. Así, entre 723 y 873 K la oxidación la controla fundamentalmente la difusión del oxígeno hacia la aleación y en menor medida la difusión del níquel hacia el exterior. A 973 K se forma una capa de NiO, que sigue creciendo por difusión del níquel, y una capa de alúmina. A 1073 K, se forma una capa protectora de alúmina, cuyo crecimiento está controlado por la difusión de oxígeno por la frontera de grano.

Por otra parte, Venezia *et al.* [138] presentan un modelo en el que suponen que la oxidación ocurre por difusión del anión oxígeno. El diferente crecimiento

del óxido a 773 y 973 K lo asocian a la formación de dos fases, en la que la difusión a través de la fase Al_2O_3 (γ) cristalina (formada a 973 K) presenta una energía de activación menor que a través de la alúmina en estado amorfo. La formación de esta alúmina amorfa también ha sido descrita en otros trabajos [139-141].

Horton *et al.* [142] obtienen resultados similares, y proponen que la alúmina se forma preferentemente en las fronteras de grano, expulsando el níquel hacia el interior del grano. Las tensiones creadas en la capa y en la aleación fuerzan la migración del níquel hacia la superficie a lo largo de la intercara aleación/óxido, donde la p_{O_2} es suficientemente alta como para su oxidación.

En este intervalo de temperaturas se ha comprobado que la adición de cromo al intermetálico reduce considerablemente las cinéticas de oxidación [85,133,135,136,142].

3.3.3. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO

Las características especiales de este intermetálico, como su estructura ordenada y por ello bajos coeficientes de difusión y su estabilidad microestructural, permiten suponer que el tamaño de grano puede afectar de un modo importante a la oxidación de estos compuestos. Sin embargo, el número de trabajos que estudian la influencia del tamaño de grano en la oxidación del Ni_3Al es muy escaso. Takeyama y Liu [103] observan que las ganancias de masa durante los primeros minutos de la oxidación a 1273 K son tres o cuatro veces mayores en el material con el tamaño de grano más grueso. El mejor comportamiento de la aleación con menor tamaño de grano lo atribuyen a la formación desde tiempos cortos de una capa continua y delgada de alúmina. El material con mayor tamaño de grano, sin embargo, forma en los primeros momentos una capa de NiO antes de que se genere

la capa de alúmina. Estos autores suponen que las fronteras de grano facilitan la difusión desde el interior de la aleación a la superficie. Por tanto, cuanto menor sea el tamaño de grano mayor será la superficie de fronteras de grano en la aleación, más corta la distancia para la difusión desde el interior del grano al límite más próximo y mayor el número de átomos de aluminio que alcanzan la superficie por las fronteras de grano. Si el flujo de aluminio desde la aleación a la interfaz aleación/óxido (F_{Al}) es mayor que el consumido para formar el óxido (F_{ox}) se formará exclusivamente Al_2O_3 . De otro modo se formarían óxidos menos protectores como el NiO y $NiAl_2O_4$. Estos autores consideran que al flujo de aluminio en la aleación contribuyen dos términos. El flujo a través de las fronteras de grano (F_f), dependiente del tamaño de grano, y el flujo a través del interior del grano (F_r)

$$F_{Al} = F_f + F_r$$

Por tanto, el material con tamaño de grano fino presenta valores de F_{Al} más altos, y puede formar antes una capa protectora de alúmina.

Sin embargo, Brill [104] obtiene durante la oxidación cíclica a 1273 K de una aleación de Ni_3Al , que el material colado (con un tamaño de grano grueso) presenta ganancias de masa menores que la aleación forjada (con un tamaño de grano mucho más fino). Por consiguiente, no queda bien definido como afecta el tamaño de grano al comportamiento a oxidación de este intermetálico.

3.3.4. PROCEDIMIENTOS PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN

La resistencia a la oxidación de los materiales se puede mejorar de diferentes maneras. La adición de ciertos elementos aleantes disminuye las cinéticas de oxidación y/o mejoran la adherencia de la interfaz aleación/óxido. Otra alternativa

es el empleo de tratamientos superficiales. Entre ellos destacan los distintos procesos que permiten el depósito de recubrimientos resistentes a la oxidación. Igualmente, se han utilizado con éxito el tratamiento superficial con láser o la implantación iónica. Esta última se ha experimentado sobre el Ni_3Al con buenos resultados implantando con B, Cr y Cr+B [144,145], aunque estos estudios no dejan muy claros las razones de esta mejora.

3.4. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados para el estudio de oxidación fueron los compactos de < 25, 25-50, 50-100 y 100-200 μm consolidados a 1373 K. Para ello se emplearon muestras rectangulares de $12 \times 8 \times 1$ mm en el caso del material sin implantar y de $12 \times 8 \times 2$ mm para los materiales implantados. Las superficies de las muestras ensayadas fueron desbastadas con sucesivas lijas de SiC, pulidas mecánicamente con pasta de diamante de 1 μm y finalmente se limpiaron con acetona. Asimismo, se estudió el comportamiento a oxidación del material de 100-200 μm consolidado a 1373 K e implantado con distintos iones (cerio, aluminio y cromo).

Los ensayos de oxidación se realizaron al aire en un amplio intervalo de temperaturas, desde 808 a 1293 K. La temperatura del ensayo se determinó mediante la colocación de un termopar próximo a las muestras. Los estudios cinéticos a cada temperatura de oxidación se realizaron mediante termogravimetrías discontinuas durante 150 h. El modo de operación fue sacar las muestras del horno, dejarlas enfriar al aire, pesarlas y volverlas a introducir en el horno. La ganancia de masa de las muestras se midió en una balanza con una precisión de $\pm 10 \mu\text{g}$. Los resultados obtenidos fueron normalizados por unidad de área (g/cm^2). Para confirmar la validez de los resultados, se realizaron al menos dos ensayos a cada una de las temperaturas y tiempos seleccionados.

La caracterización de los productos de oxidación se efectuó en muestras isotérmicamente oxidadas a tiempos cortos e intermedios, y en las muestras empleadas para la determinación de las cinéticas de oxidación. La observación y caracterización de las secciones transversales requirió una preparación especial de las muestras. Con el fin de evitar la pérdida de las capas durante la preparación metalográfica, se recubrió la superficie con una fina capa de oro (por "sputtering") para protegerlas y después se depositó cobre electrolíticamente hasta alcanzar un espesor aproximado de unas 40 μm . La preparación metalográfica fue análoga a la descrita en los Capítulos anteriores, aunque sin utilizar alúmina en la fase de pulido a fin de evitar una caracterización errónea de los productos de oxidación. Por ello, se pulieron únicamente con pasta de diamante.

Las superficies oxidadas y las secciones transversales se estudiaron mediante MO y MEB. La determinación de los productos de oxidación se llevó a cabo por difracción de RX y microanálisis por dispersión de energía (EDS) y longitud de onda (WDX).

3.5. RESULTADOS

3.5.1. MATERIAL SIN IMPLANTAR

3.5.1.1. CINÉTICAS DE OXIDACIÓN

En la figura 3.7 se representan las curvas de ganancia de masa frente al tiempo de oxidación a todas las temperaturas ensayadas para los compactos de las diferentes fracciones de tamaño de partícula. En todos los casos se observa que en el intervalo más bajo de temperaturas (808, 858 y 908 K), las ganancias de masa aumentan, como es de prever, con el tiempo y con la temperatura de ensayo. Sorprendentemente, a temperaturas superiores a 908 K esta tendencia no se

mantiene y ocurren importantes desviaciones de la misma. Así, a 1003 K la ganancia de masa es inicialmente mayor que a 908 K pero es más pequeña después de 24 h de oxidación. A 1103, 1203 y 1293 K se produce una importante disminución en las velocidades de oxidación desde las primeras etapas y las ganancias de masa son incluso menores que las observadas a 908 K para tiempos de exposición superiores a 7 h. También, es interesante resaltar que a partir de un cierto tiempo las ganancias de masa a 1203 K son mayores que a 1293 K. Este resultado puede estar relacionado con la pérdida de alguna de las capas durante el transcurso de la oxidación.

En general, las diferencias que existen entre las aleaciones con diferente tamaño de partícula son pequeñas. A 808 K las cinéticas de oxidación son muy lentas y prácticamente no existen diferencias entre ellas. A 858 K, dentro de la primera hora de oxidación, las ganancias de masa mayores las experimentan los compactos con menor tamaño de partícula (Fig. 3.8.a). Pero a medida que progresa la oxidación los valores se van igualando, aunque el material de 100-200 μm presenta siempre menores ganancias de masa, incluso después de 150 h. En los primeros momentos de la oxidación a 908 K apenas existen diferencias entre los distintos tamaños. Sin embargo, conforme prosigue la oxidación, son los tamaños de partícula mayores los que experimentan mayores ganancias de masa (Fig. 3.8.b). Estos resultados también se observan durante la oxidación a 1003 y 1103 K, aunque los valores tienden a igualarse para exposiciones largas, especialmente a 1103 K (Fig. 3.8.c). A 1203 y 1293 K todos los compactos presentan valores similares para tiempos cortos. Sin embargo, conforme prosigue la oxidación, son los materiales con tamaño de partícula más fino los que van progresivamente ganando más masa, especialmente el de $< 25 \mu\text{m}$ (Fig. 3.8.d).

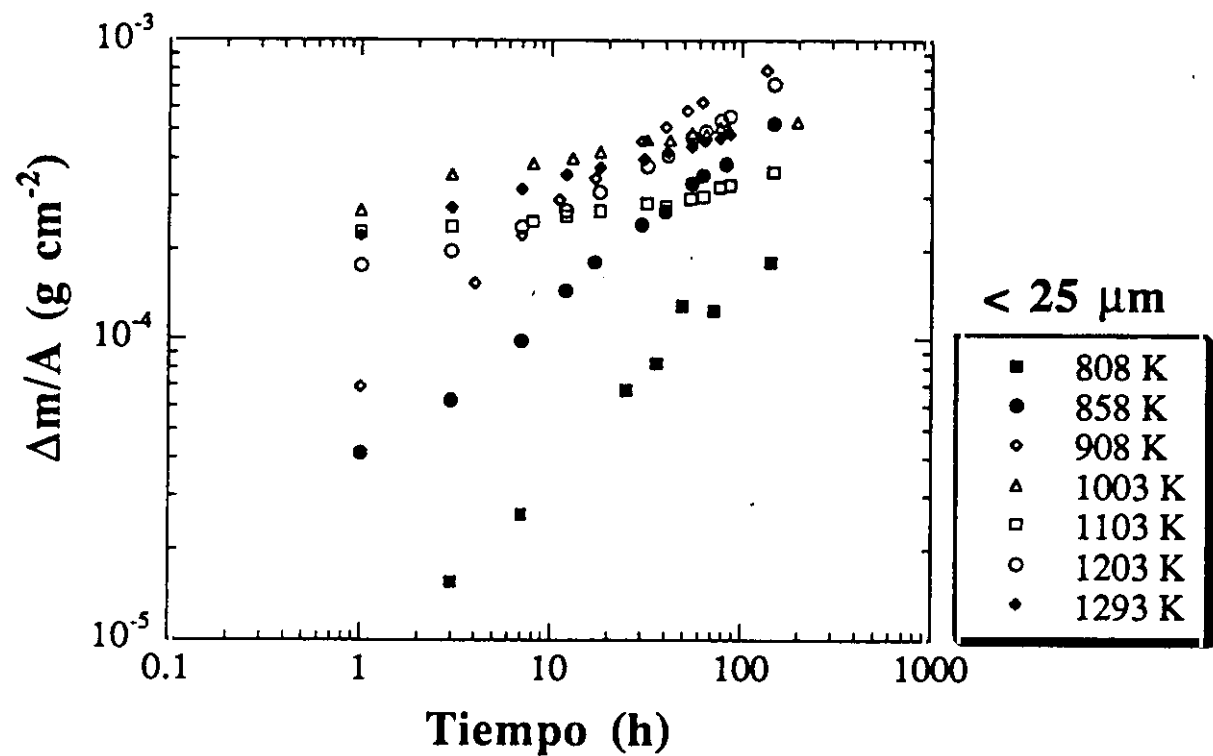


Fig.3.7.a.- Cinéticas de oxidación del material < 25 μm entre 808 y 1293 K.

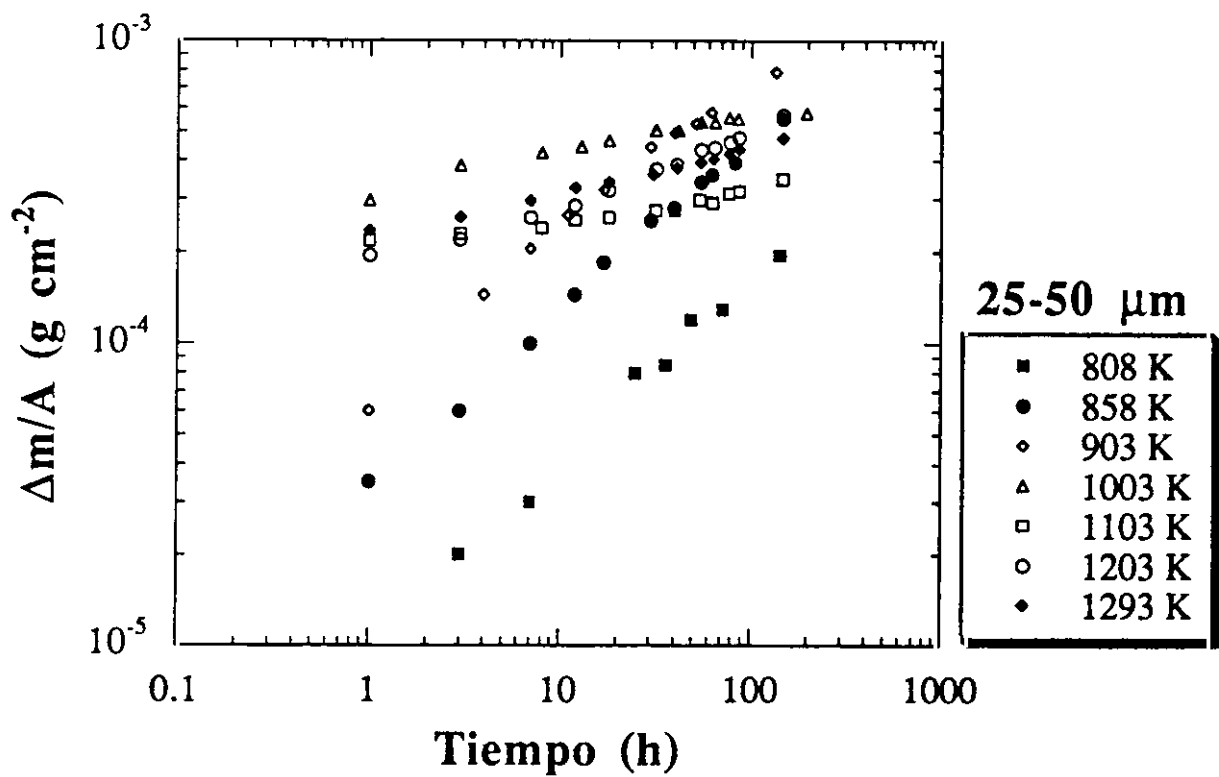


Fig.3.7.b.- Cinéticas de oxidación del material de 25-50 μm entre 808 y 1293 K.

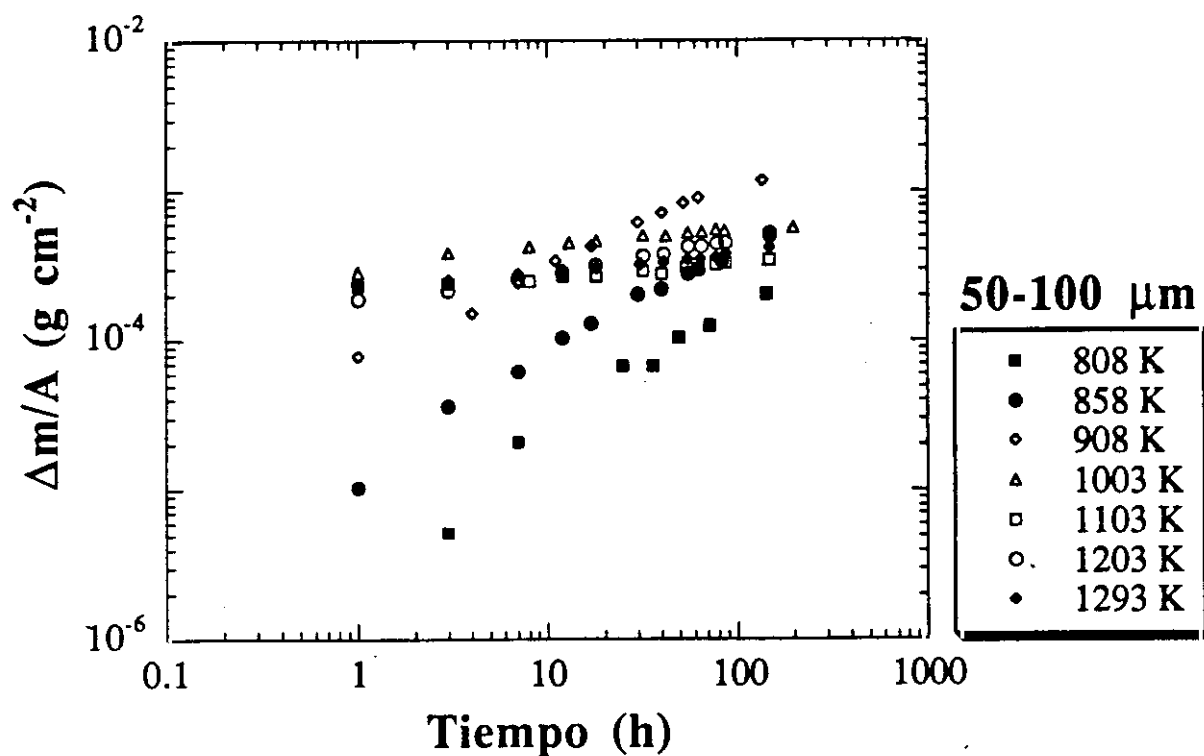


Fig.3.7.c.- Cinéticas de oxidación del material de 50-100 μm entre 808 y 1293 K.

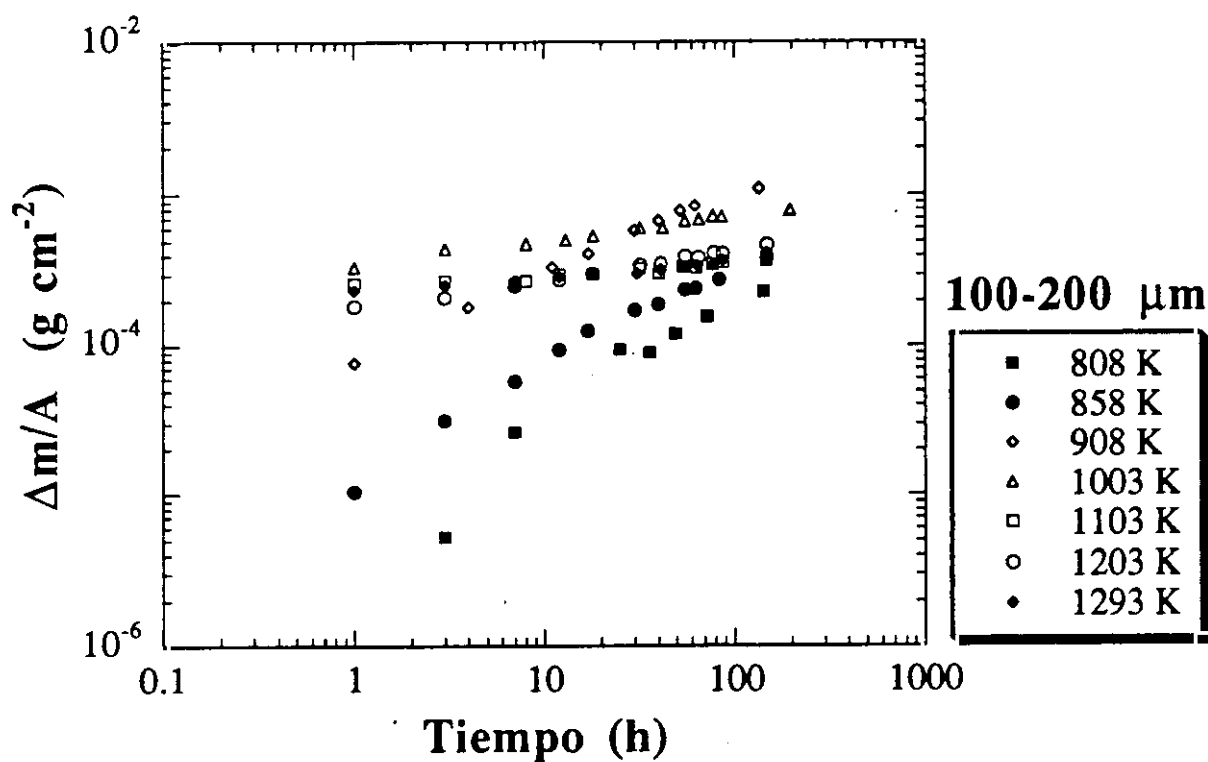


Fig.3.7.d.- Cinéticas de oxidación del material de 100-200 μm entre 808 y 1293 K.

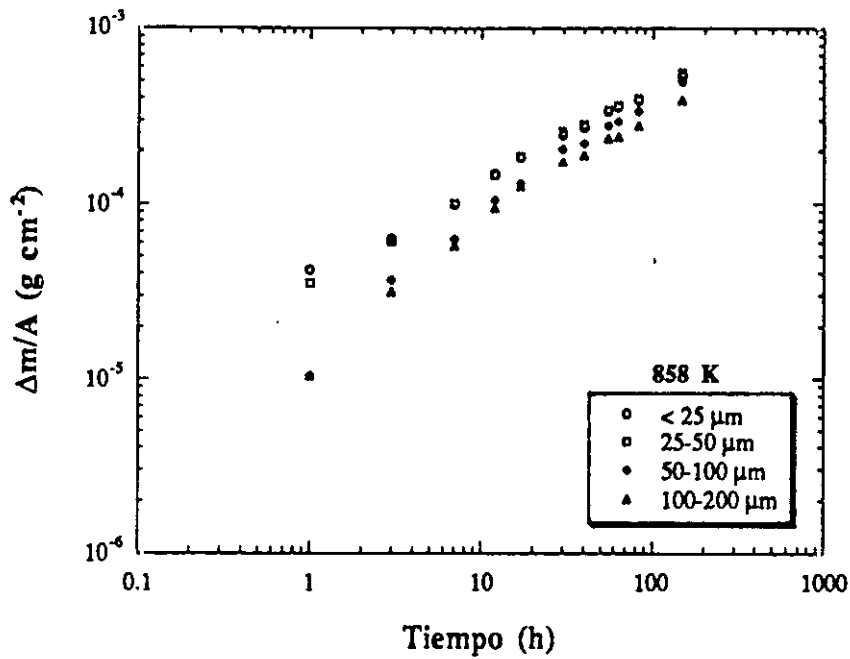


Fig.3.8.a.- Cinéticas de oxidación a 858 K para los materiales con distinto tamaño de partícula.

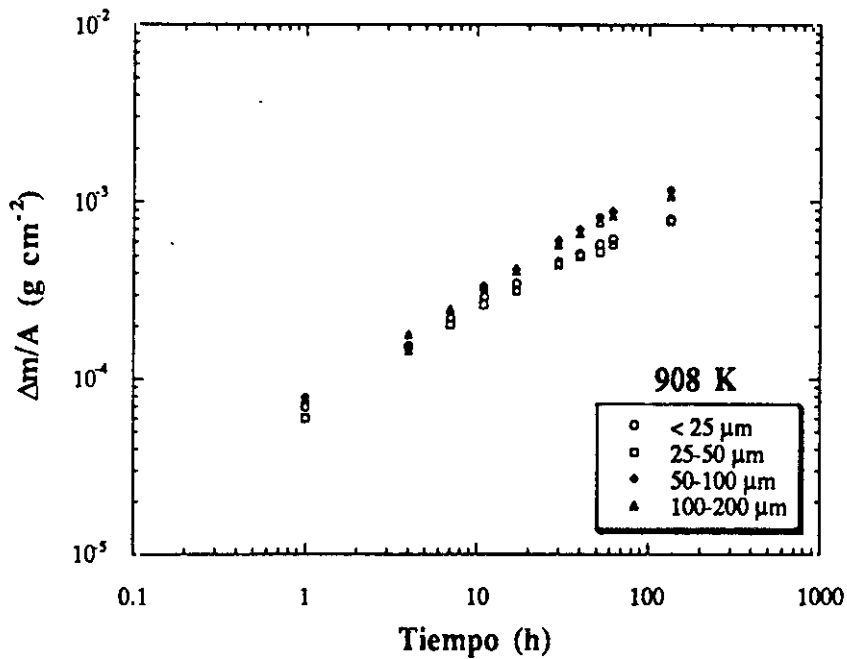


Fig.3.8.b.- Cinéticas de oxidación a 908 K para los materiales con distinto tamaño de partícula.

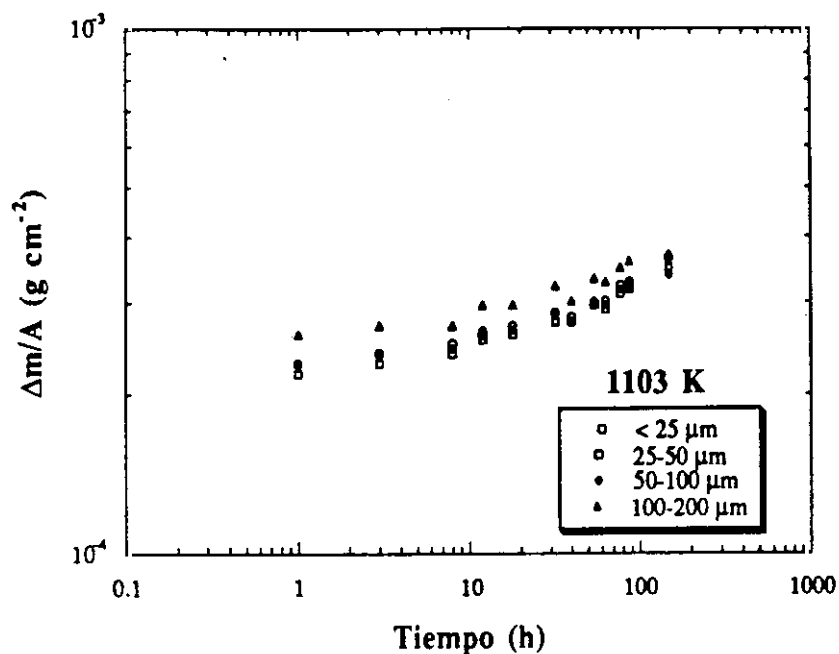


Fig.3.8.c.- Cinéticas de oxidación a 1103 K para los materiales con distinto tamaño de partícula.

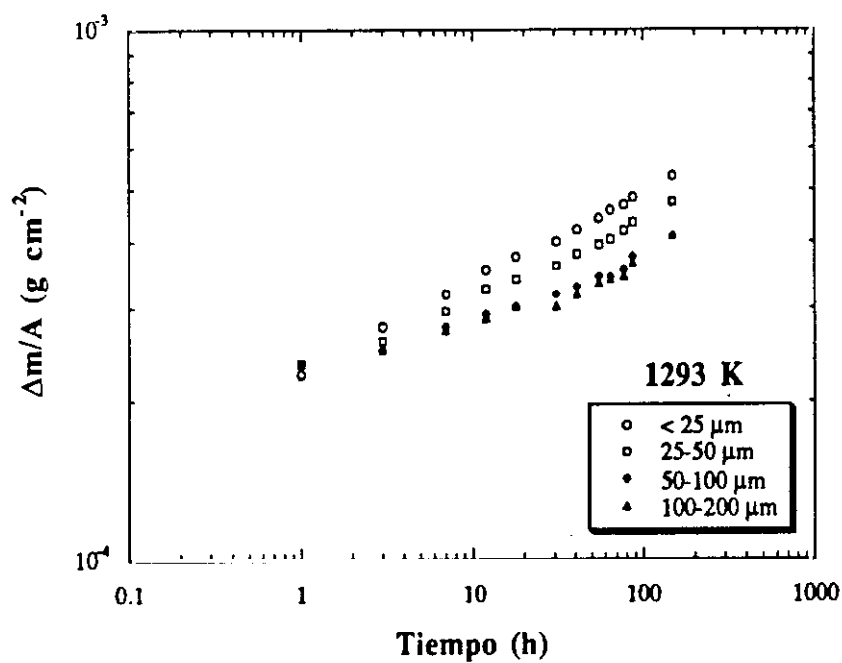


Fig.3.8.d.- Cinéticas de oxidación a 1293 K para los materiales con distinto tamaño de partícula.

Para evaluar las cinéticas de oxidación, los resultados de los ensayos se ajustaron a ecuaciones de tipo potencial de la forma

$$\Delta m = k \cdot t^n \quad (1)$$

donde Δm es la ganancia de masa por unidad de área, k la constante de velocidad de la oxidación, n el exponente de la velocidad y t el tiempo de oxidación. A las temperaturas más bajas (808 y 858 K), las ganancias de masa son más importantes en las primeras etapas de la oxidación. De hecho, las cinéticas son casi lineales ($n=1$), especialmente a 808 K. No obstante, para tiempos de oxidación más largos, las velocidades de oxidación disminuyen y las cinéticas pueden ser descritas por leyes de tipo parabólico ($n=0.5$). A 908 K, el comportamiento se ajusta perfectamente a una ley de tipo parabólico durante todo el periodo de oxidación. Por encima de esta temperatura, se encontró un comportamiento subparabólico con valores de n comprendidos entre 0.1 y 0.2.

Del análisis de los resultados para los valores de n calculados anteriormente se deduce que se pueden cometer importantes errores si las constantes cinéticas k se calcularan como la ordenada en el origen de las curvas representadas en la figura 3.7, ya que dichas curvas no se ajustan a un comportamiento parabólico. Ello hace que los k obtenidos tengan, en general, unidades diferentes que no permitirían su comparación como consecuencia de los diferentes n calculados. Para poder comparar las constantes de la velocidad k y determinar la energía de activación correspondiente a la oxidación se ha supuesto un comportamiento parabólico en todo el intervalo de temperaturas. Por tanto, la ecuación (1) se transforma en

$$(\Delta m)^2 = k_p \cdot t$$

donde k_p representa la constante de velocidad parabólica. La derivada de esta ecuación respecto al tiempo da el valor de k_p .

$$d(\Delta m)^2/dt = k_p$$

La figura 3.9 muestra la variación de k_p con el tiempo de oxidación para cada temperatura de ensayo y tamaño de partícula. Como se puede comprobar, a 808, 858 y 908 K, k_p aumenta rápidamente desde los primeros momentos de la oxidación hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Este comportamiento es más evidente a las temperaturas más bajas. Sin embargo, a temperaturas superiores a 908 K, k_p disminuye rápidamente en las primeras etapas de la oxidación, tendiendo hacia un valor estable. Aunque la oxidación no sigue una dependencia estrictamente parabólica, es instructivo comparar la dependencia de k_p con la temperatura, cuando éste alcanza un valor estacionario. A cada temperatura, el valor de k_p en el estado estacionario varía con el tamaño de partícula. Así, a 858 K los k_p mas bajos los presenta el material de 100-200 μm (Fig. 3.10.a). Al aumentar la temperatura cambia esta tendencia y a 908 K los k_p menores los presentan el material de <25 y 25-50 μm (Fig. 3.10.b). A temperaturas intermedias, k_p es prácticamente el mismo para todos los tamaños (Fig. 3.10.c). A temperaturas superiores a 1203 K el peor comportamiento lo presenta el material con el menor tamaño de grano (Fig. 3.10.d). Además, la diferencia entre los k_p del material de partícula menor y más grueso se acentúan.

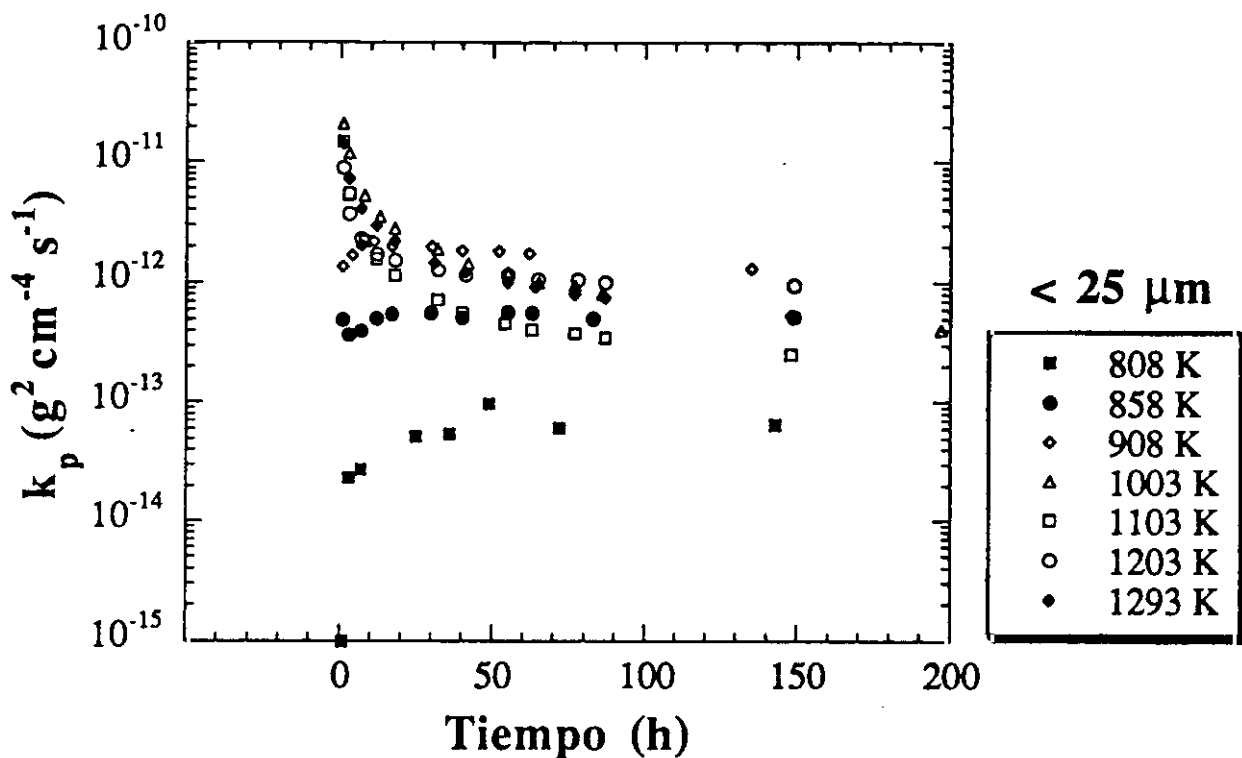


Fig.3.9.a.- Variación de k_p con el tiempo de exposición para el material < 25 μm .

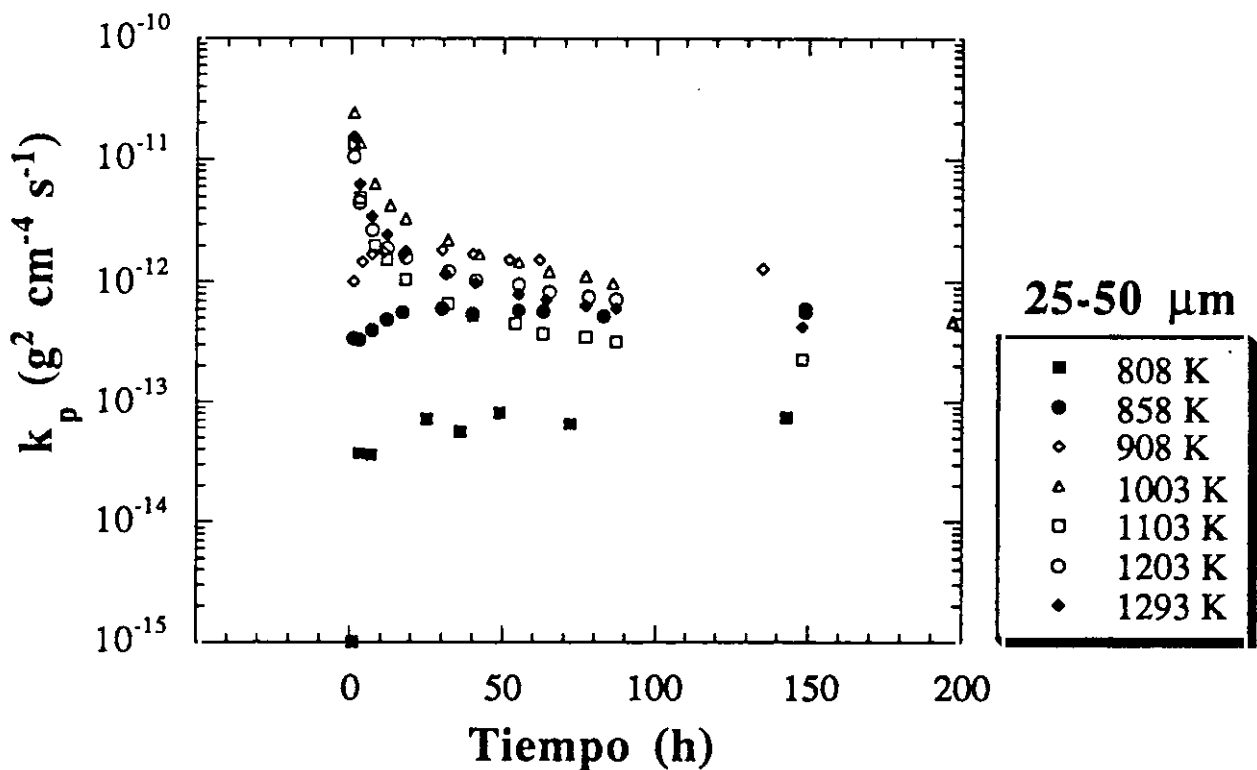


Fig.3.9.b.- Variación de k_p con el tiempo de exposición para el material de 25-50 μm .

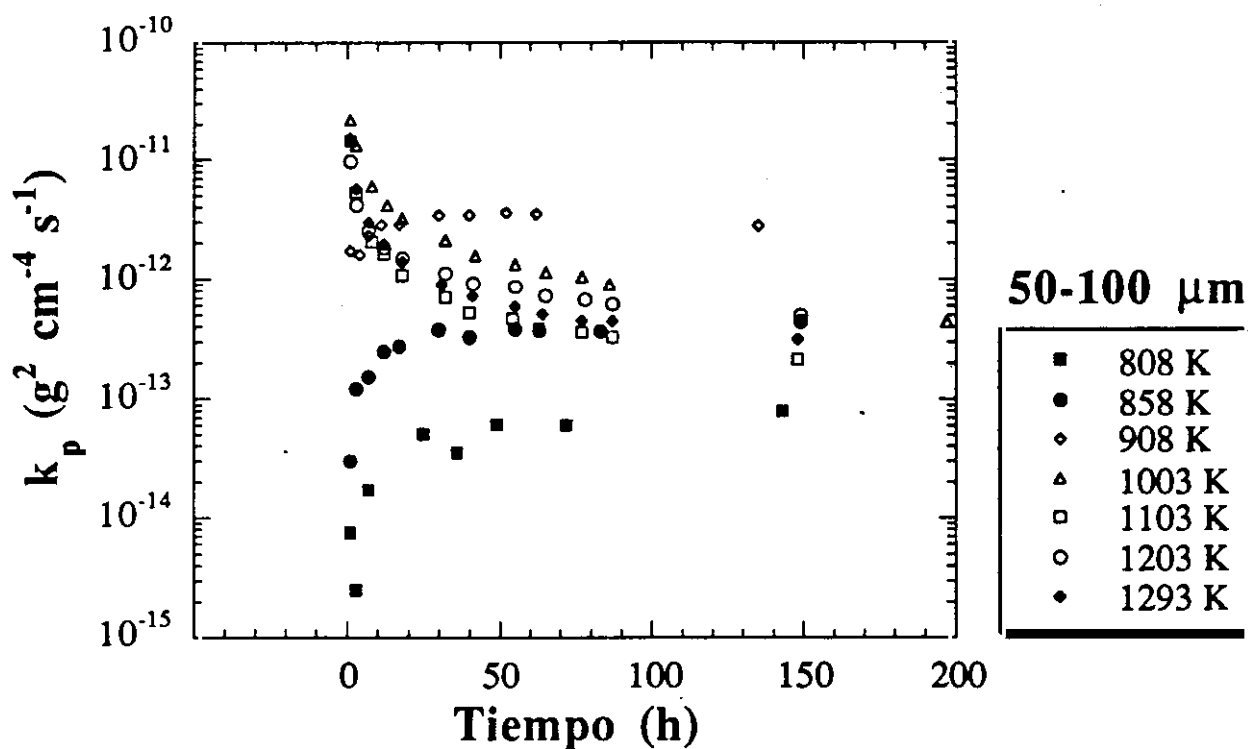


Fig.3.9.c.- Variación de k_p con el tiempo de exposición para el material de 50-100 μm .

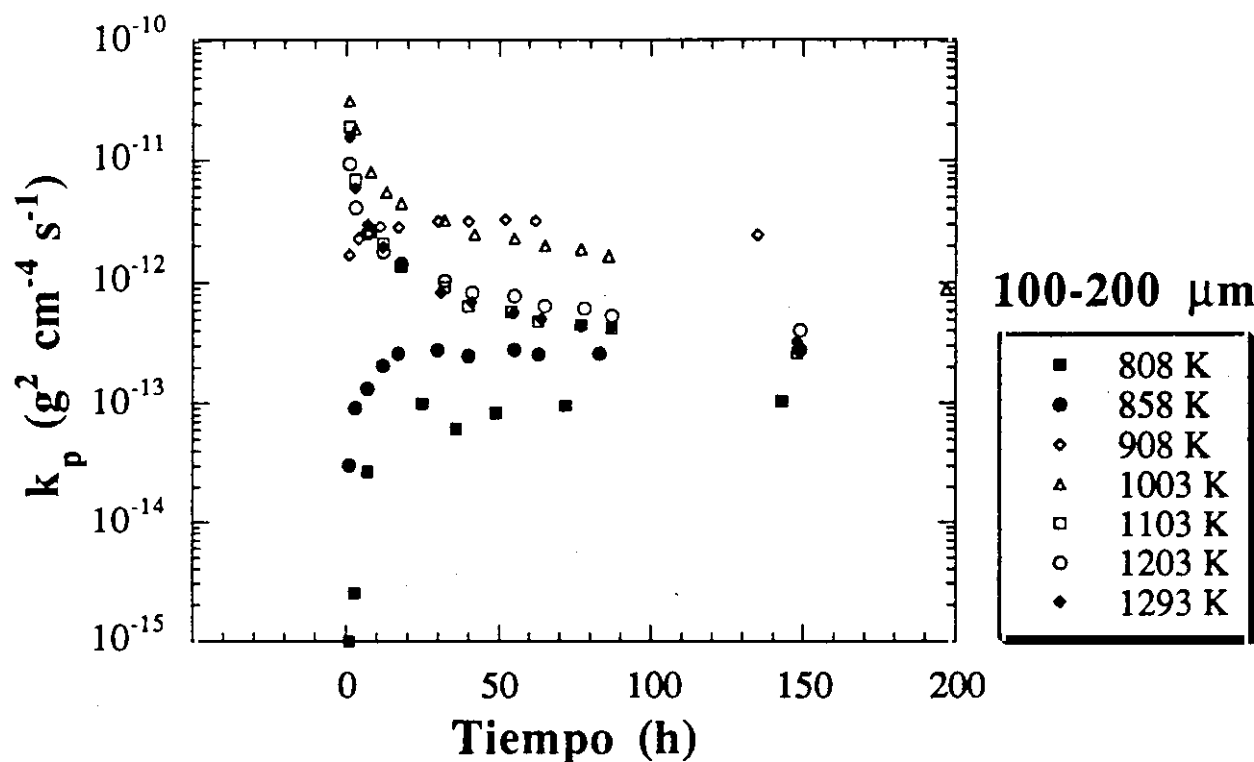


Fig.3.9.d.- Variación de k_p con el tiempo de exposición para el material de 100-200 μm .

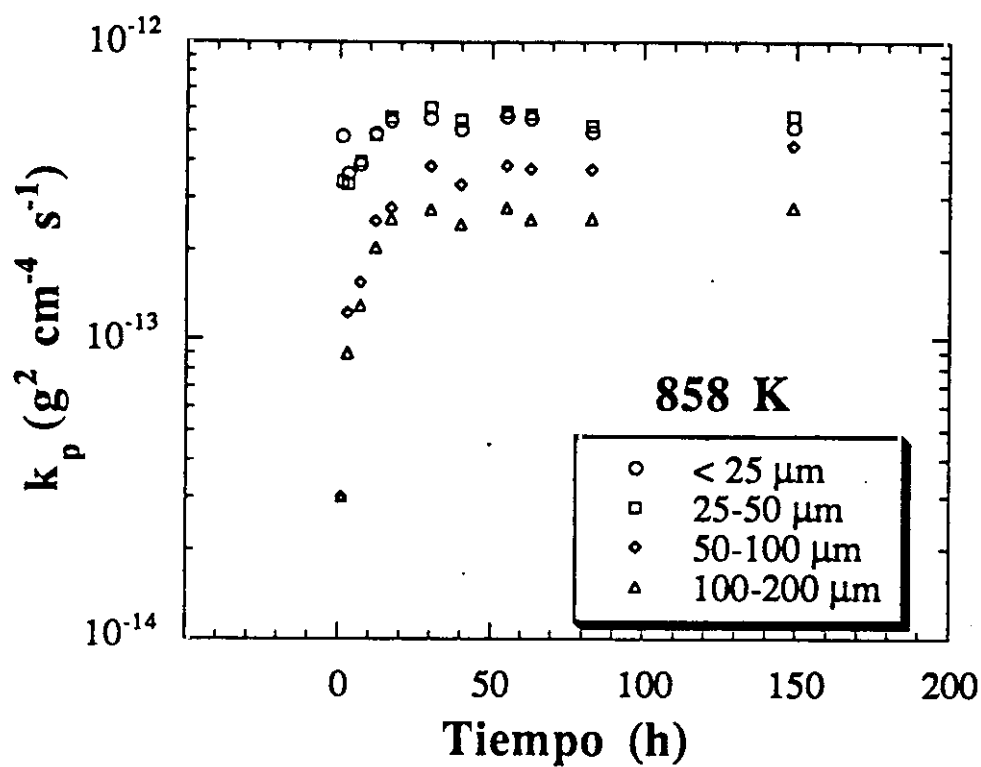


Fig.3.10.a.- Variación de k_p con el tiempo de exposición a 858 K para todos los tamaños.

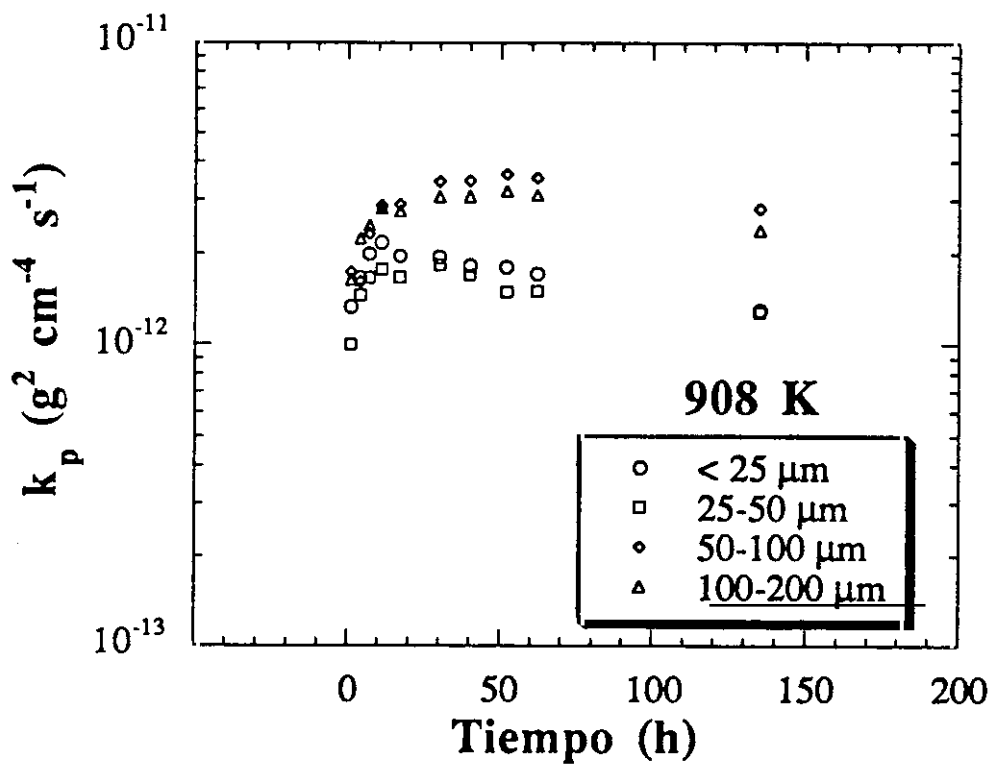


Fig.3.10.b.- Variación de k_p con el tiempo de exposición a 908 K para todos los tamaños.

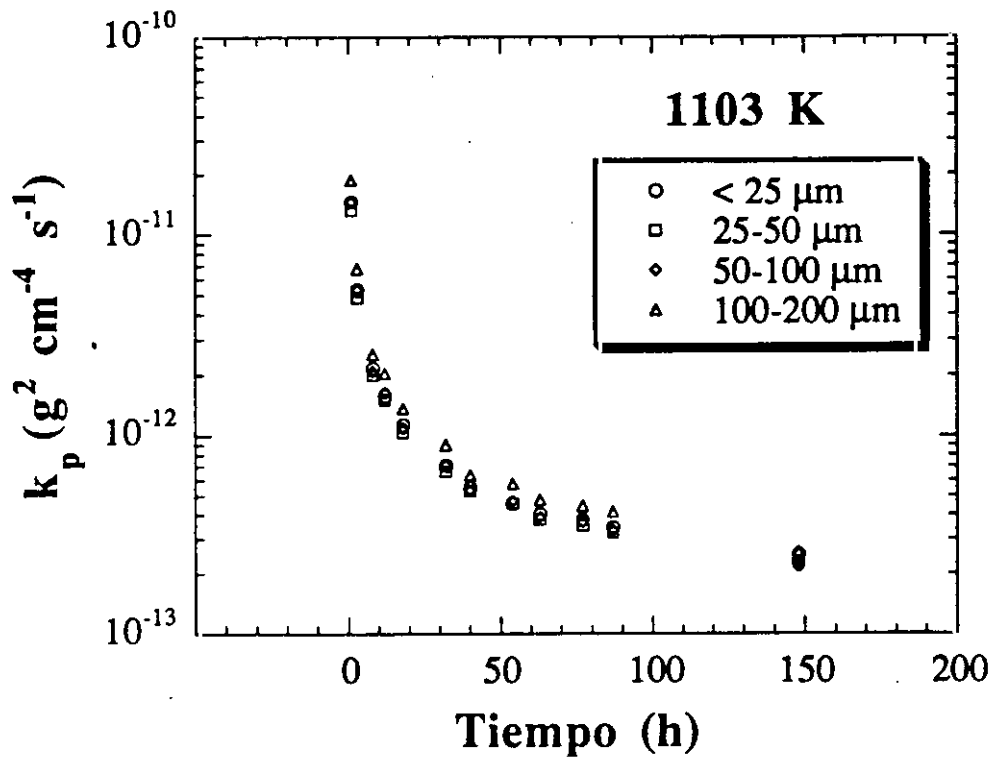


Fig.3.10.c.- Variación de k_p con el tiempo de exposición a 1103 K para todos los tamaños.

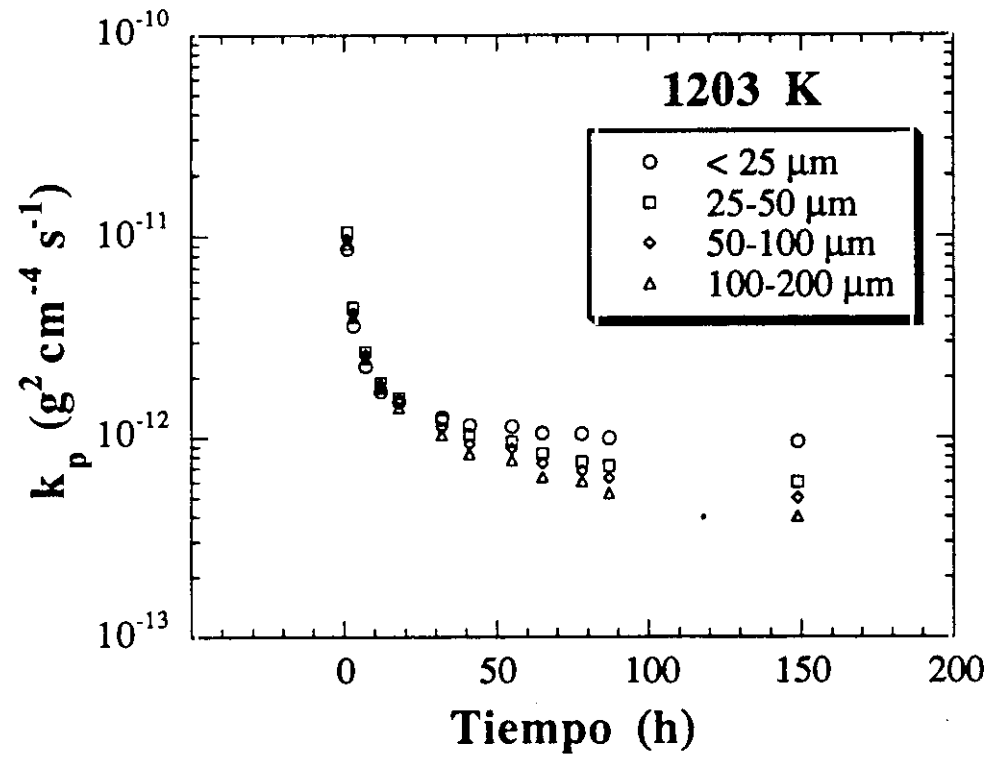


Fig.3.10.d.- Variación de k_p con el tiempo de exposición a 1203 K para todos los tamaños.

En la figura 3.11 se representan los valores de k_p en el estado estacionario frente al valor inverso de la temperatura para los diferentes tamaños de partícula. Como se puede comprobar, los valores experimentales se ajustan a rectas en dos intervalos de temperatura diferentes: 808-908 K ($12.38-11 \text{ K}^{-1}$) y 1103-1203 K ($9-8.31 \text{ K}^{-1}$). Ello puede asociarse a la existencia de un cambio en el mecanismo de oxidación, cuya temperatura de transición se sitúa en torno a 1003 K. La dependencia de k_p con la temperatura obedece una expresión del tipo Arrhenius

$$k_p = k_0 \exp (- Q/RT)$$

donde k_0 es una constante ($\text{g cm}^2/\text{s}$), Q la energía de activación (kJ/mol), T la temperatura en K y R la constante universal de los gases (kJ/mol K). Empleando esta expresión se calcula la energía de activación para cada intervalo, ya que la

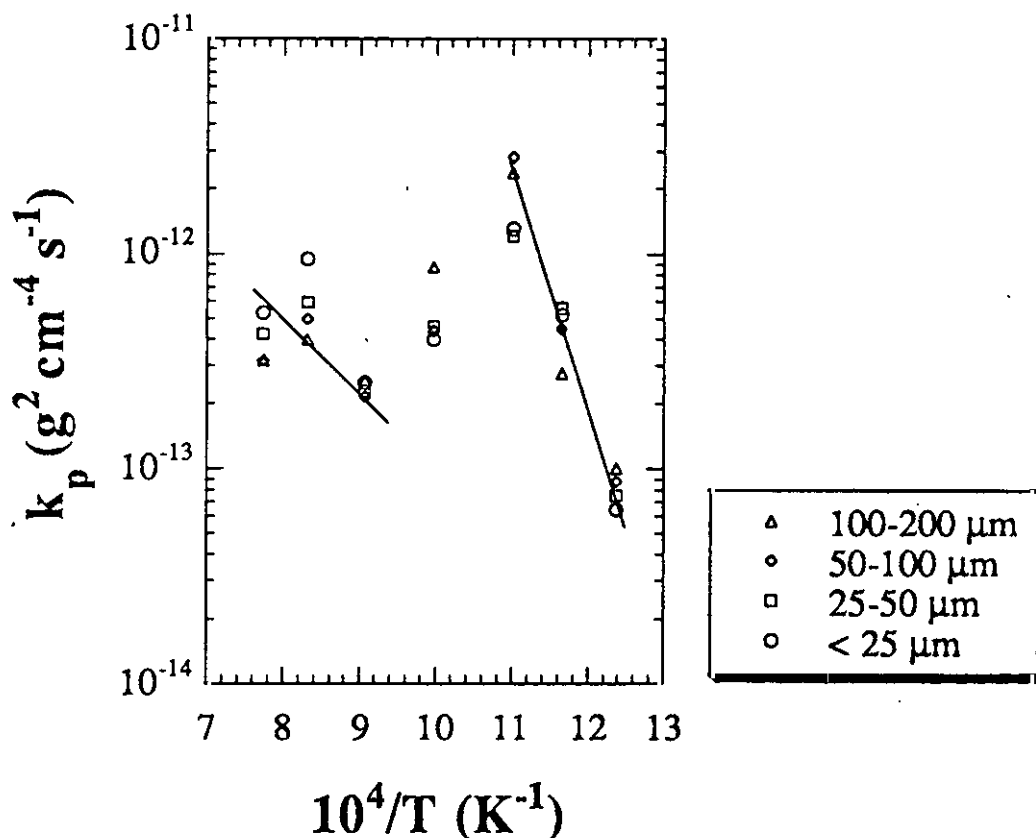


Fig.3.11.- Variación de k_p frente a $1/T$ para las aleaciones con diferente tamaño de partícula.

pendiente de la recta viene dada por $(-Q/R)$. A temperaturas inferiores a 908 K las energías de activación oscilan entre los 176 kJ/mol para el material de 25-50 μm y los 226 kJ/mol para el de 50-100 μm . A temperaturas superiores a 1003 K se obtienen energías de activación muy pequeñas, que no permiten determinar cual es el proceso que controla la oxidación en este intervalo.

Puesto que 1003 K parece ser la temperatura de transición de un mecanismo a otro, se realizó un ensayo de oxidación a 908 K de 1000 h para verificar si podía existir un cambio de mecanismo por efecto del tiempo de oxidación. En la figura 3.12 se representan las curvas de ganancia de masa frente al tiempo de oxidación para el material de <25 y 100-200 μm . Desde los tiempos más cortos, las mayores ganancias corresponden siempre al material con mayor tamaño de partícula. Estas diferencias se acentúan aún más en el transcurso de la oxidación. Para ambos

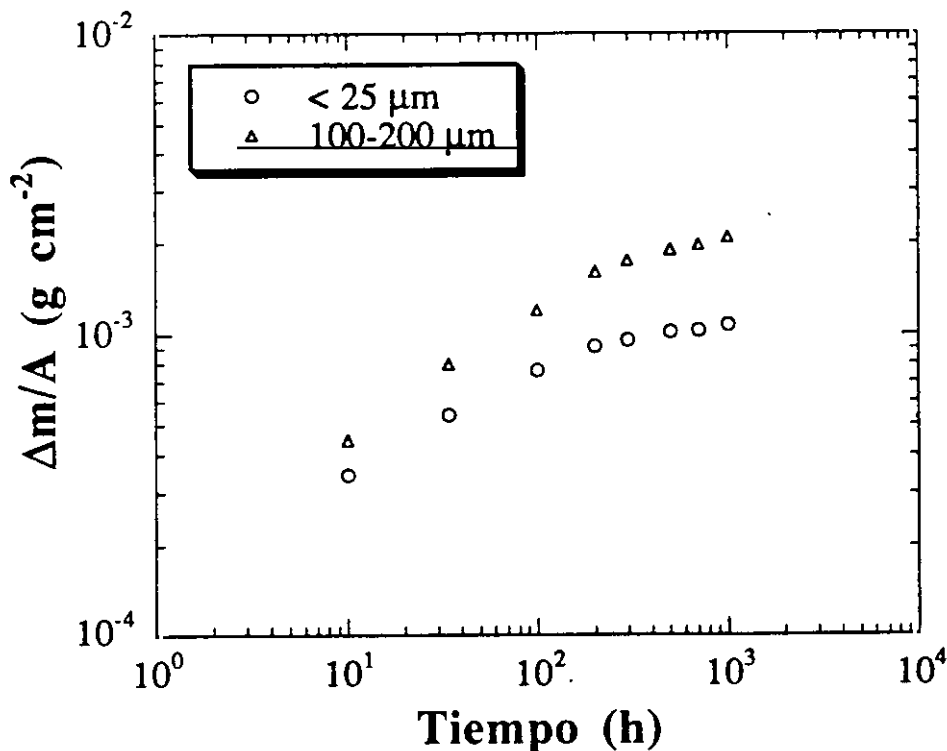


Fig.3.12.- Curvas de ganancia de masa a 908 K (hasta 1000 h) del material $< 25 \mu\text{m}$ y 100-200 μm .

tamaños, la curva presenta una disminución en la pendiente al cabo de 200 h. En las primeras 200 h la cinética se ajusta perfectamente a una ley de tipo parabólico, pero para tiempos superiores a éste el material presenta un comportamiento subparabólico. Este cambio de mecanismo queda de manifiesto si se observa como varía k_p con el tiempo (Fig. 3.13). Contrariamente a lo que ocurría para tiempos cortos (alrededor de 150 h), las constantes cinéticas tienden a valores más pequeños al progresar la oxidación. Este cambio tiende a producirse para tiempos más cortos en el material con menor tamaño de partícula.

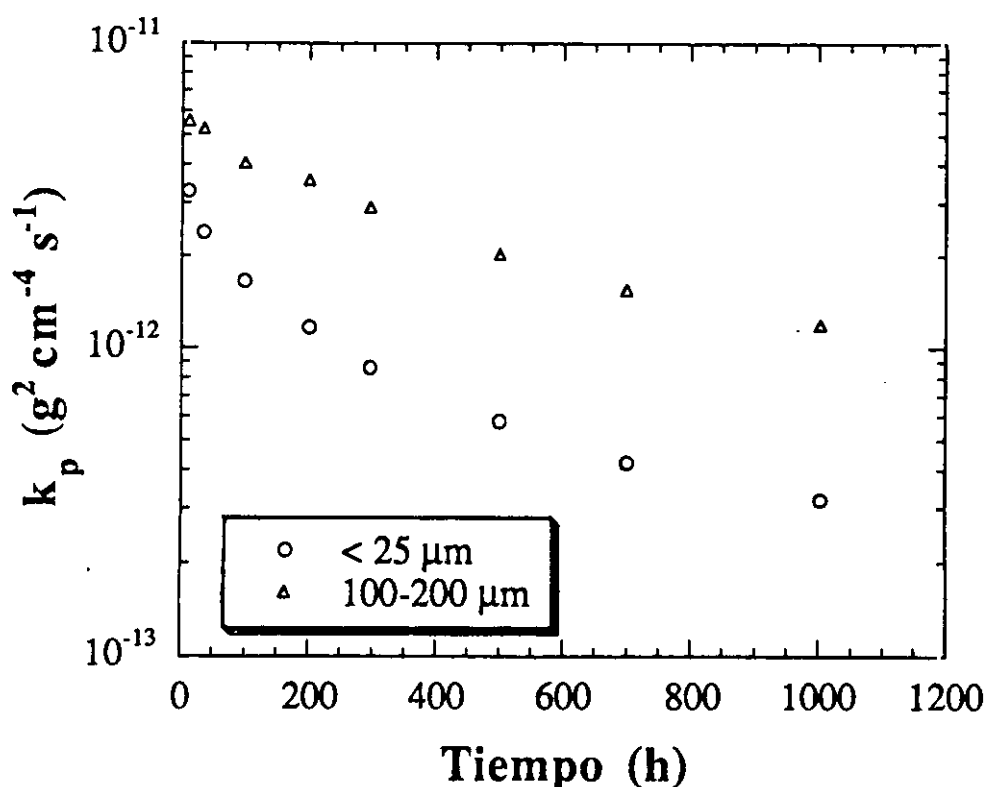


Fig.3.13.- Variación de k_p a 908 K para el material $< 25 \mu\text{m}$ y $100-200 \mu\text{m}$.

3.5.1.2. ANÁLISIS DE LAS CAPAS DE ÓXIDOS

Dado que las cinéticas de oxidación revelan dos mecanismos diferentes de oxidación dependiendo de la temperatura, la caracterización de los productos de oxidación se presentará en tres intervalos para todos los tamaños de partícula:

- Intervalo de bajas temperaturas (808-908 K)
- Temperatura intermedia (1003 K)
- Intervalo de altas temperaturas (1103-1293 K).

Intervalo 808-908 K: En este intervalo se observa ya desde los primeros momentos una capa discontinua constituida por un aglomerado de partículas esféricas ricas en níquel de $\sim 0.5 \mu\text{m}$ de diámetro, que delimitan las fronteras de grano y de partícula. Esta morfología desaparece rápidamente al aumentar la temperatura como se aprecia en el caso del material oxidado 1 h a 908 K (Fig. 3.14.a). Sin embargo, sí se mantiene tras 60 h a 808 K (Fig. 3.14.b). Para tiempos de oxidación más largos la capa se vuelve más compacta y empiezan a aparecer sobre la superficie escamas ricas también en níquel. Esta transformación no es muy evidente a 808 K ya que sucede muy lentamente (Fig. 3.15). Sin embargo, para las otras dos temperaturas ocurre más deprisa y la superficie de las muestras aparece totalmente cubierta de escamas (Fig. 3.16). Se ha observado que cuando aparece esta morfología, el espesor de la capa es mayor en el interior de las partículas que en las fronteras de grano y de partícula. También se ha comprobado que estas últimas

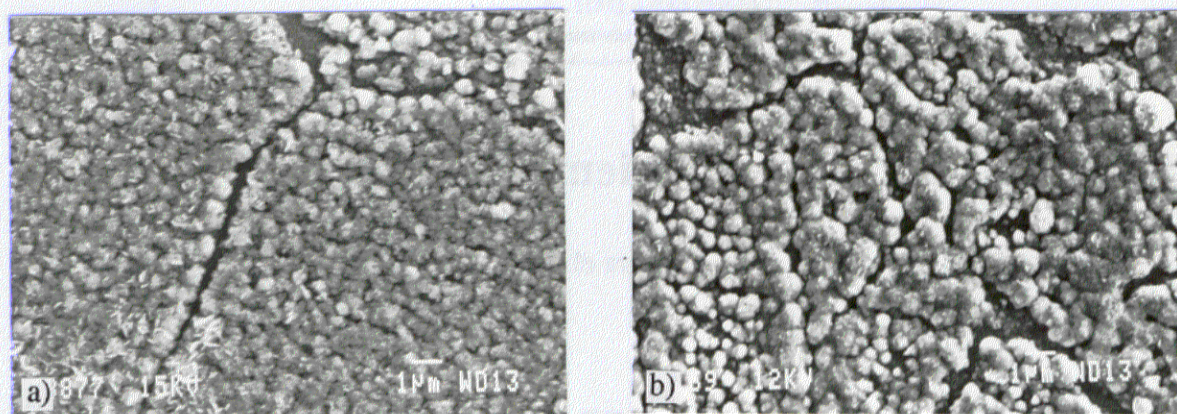


Fig.3.14.- Morfología de la superficie de oxidación. a) Material de 100-200 μm oxidado 1 h a 908 K. b) Material < 25 μm oxidado 60 h a 808 K.

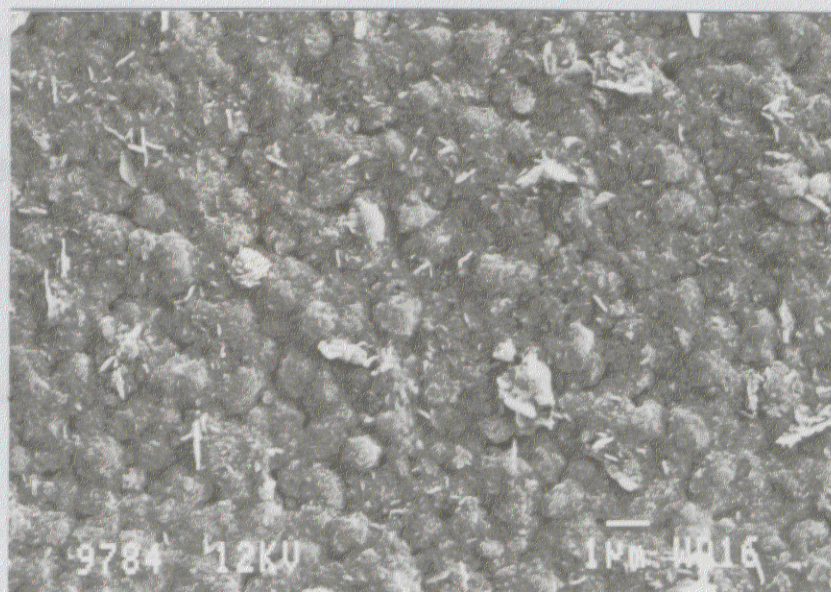


Fig.3.15.- Morfología de la superficie de oxidación del material de 50-100 μm oxidado 150 h a 808 K.

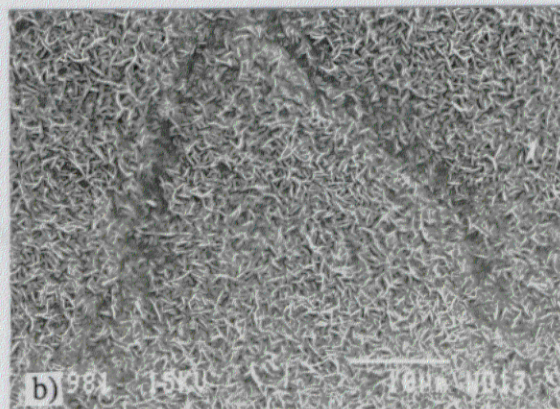
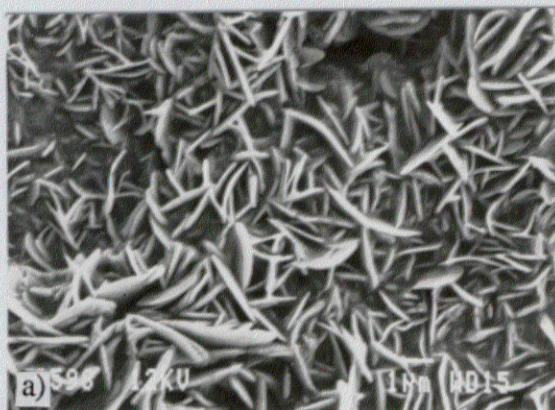


Fig.3.16.- Morfología de la superficie de oxidación. a) Material < 25 μm oxidado 135 h a 858 K. b) Material 100-200 μm oxidado 24 h a 908 K.

zonas no se recubren de escamas. Las escamas presentan una morfología acicular ya que crecen en planos normales a la superficie de la muestra. La densidad de estas escamas y su tamaño aumentan al elevar la temperatura y/o el tiempo de exposición. Así, por ejemplo, a 908 K la longitud de las escamas aumenta de 1 μm

tras 3 h de exposición hasta 3-4 μm después de 100 h. Por difracción de RX y por EDS se determinó que las partículas corresponden a níquel prácticamente puro y las escamas a NiO. Si el material se observa después de un ensayo de 1000 h, la morfología de la superficie cambia sustancialmente en relación a la observada tras 150 h. La superficie está recubierta por una capa rica en níquel constituida por granos, que por difracción de RX se caracterizó como NiO (Fig. 3.17).

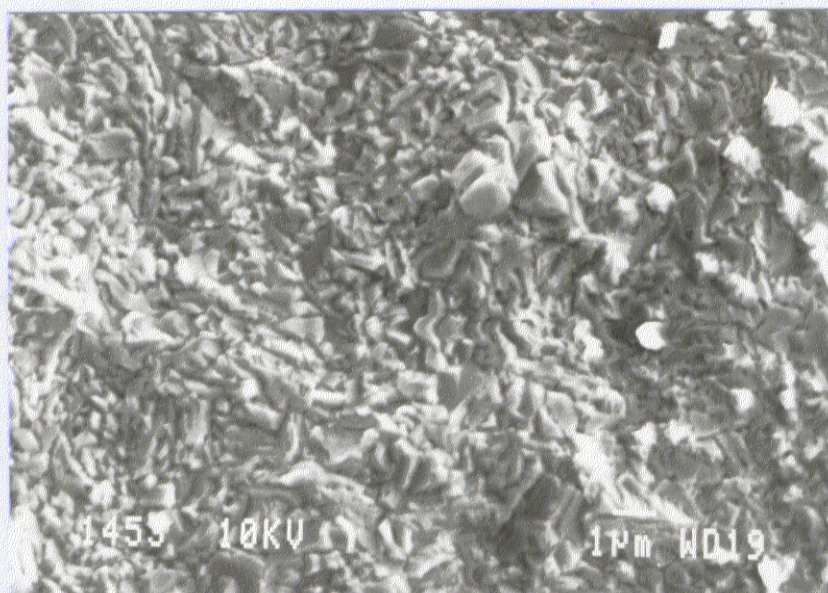


Fig.3.17.- Morfología de la superficie del material de 100-200 μm después de 1000 h a 908 K.

Las secciones transversales de las muestras oxidadas a 808 K muestran la presencia de dos capas muy finas. La externa corresponde a níquel metálico y la interna corresponde a una zona de oxidación interna (ZOI) que contiene níquel, aluminio y oxígeno (Fig. 3.18). También se puede observar sobre la capa de níquel una película muy fina, menor de 0.5 μm , posiblemente de NiO, la cual continúa creciendo en el transcurso de la oxidación (Fig. 3.19). Por tanto, para tiempos de oxidación largos la capa de óxidos está constituida por una fina capa externa de NiO, una capa intermedia discontinua de níquel y una ZOI de mayor espesor que las otras dos. Dentro de esta última zona se detectó mediante electrones

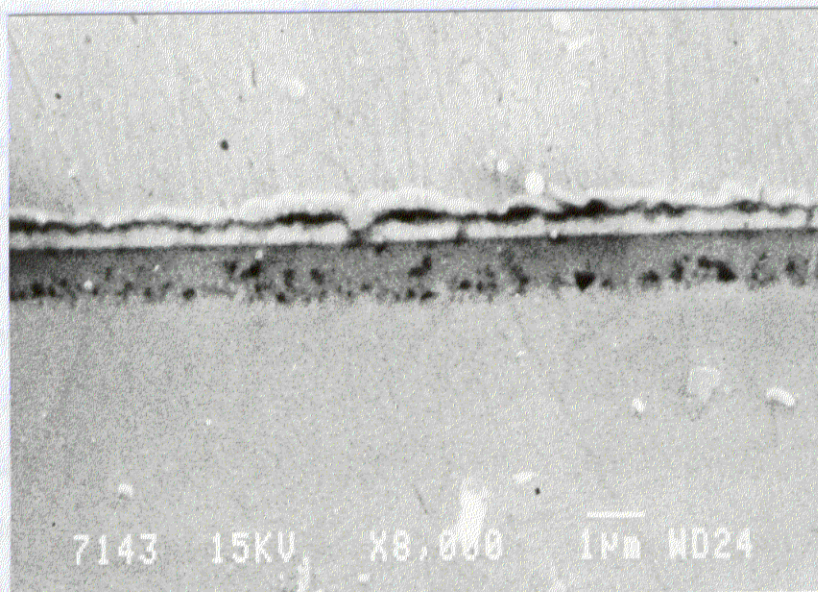


Fig.3.18.- Sección transversal del material de 100-200 μm oxidado 50 h a 808 K en la que se observa una capa externa rica en níquel y una ZOI de mayor espesor.

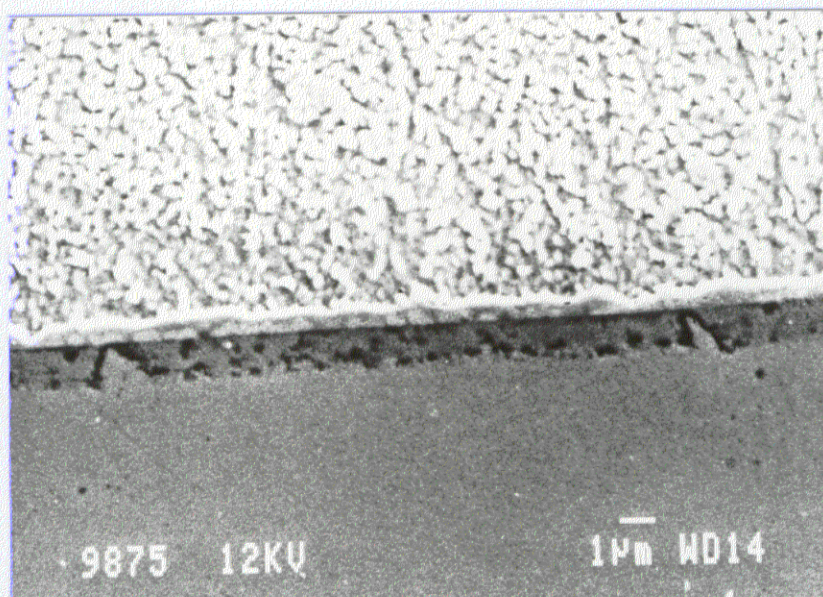


Fig.3.19.- Sección transversal del material < 25 μm expuesto 150 h a 808 K donde se observa una capa externa de NiO, una intermedia discontinua de níquel y la ZOI.

retrodispersados la presencia de partículas oscuras. Debido a su pequeño tamaño no pudieron ser analizadas, aunque su tonalidad oscura indica que ha de tratarse

de un compuesto más ligero que el resto, probablemente alúmina. El espesor de la capa de NiO y de la ZOI aumenta en el transcurso de la oxidación. A 858 K la evolución de las capas es similar a la de 808 K, si bien sus espesores son mucho mayores, aunque la capa intermedia de níquel es prácticamente continua (Fig 3.20). A 908 K, después de 1 h el material presenta una capa externa de níquel y una ZOI. A esta temperatura, la velocidad de crecimiento inicial del NiO es muy rápida, de tal forma que a las 10 h de oxidación ha desaparecido la capa de níquel (Fig. 3.21). Sin embargo, cuando la capa de NiO es suficientemente gruesa y aumenta su carácter protector (al cabo de 24 h), aparece una capa discontinua de níquel metálico que se mantiene hasta los tiempos más largos de oxidación (Fig. 3.22). La aparición de esta capa se produce generalmente en aquellas zonas donde la ZOI es más gruesa. También, en la parte más interna de la ZOI aparece una banda discontinua de un óxido rico en aluminio, probablemente alúmina.

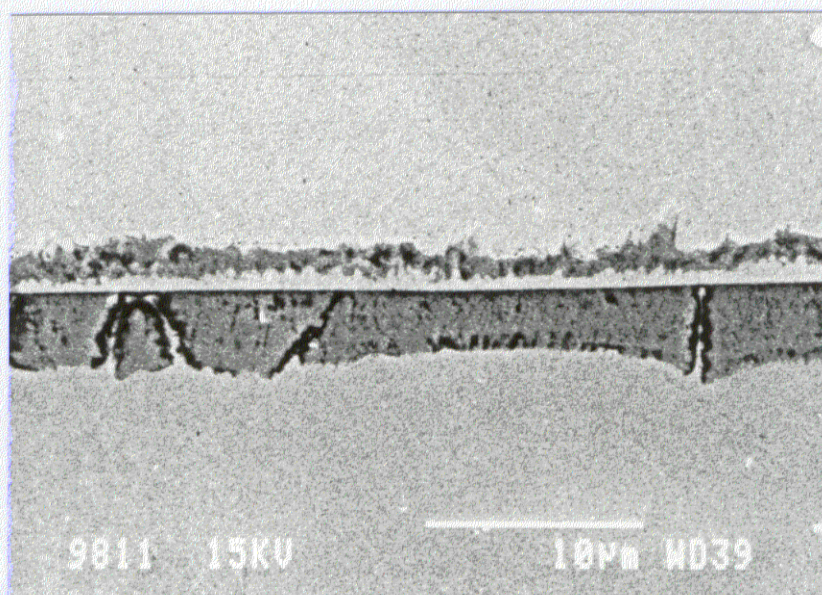


Fig.3.20.- Sección transversal del material de 25-50 μm expuesto 150 h a 858 K.

ABRIR CONTINUACIÓN CAP. 3

